



Frequenzmodulierte Rasterkraft- mikroskopie an organischen Molekülen

Vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

von

Markus Fendrich

geboren am 27. Oktober 1980 in Duisburg

- 1. Gutachter:** Prof. Dr. Rolf Möller
- 2. Gutachter:** Prof. Dr. Dietrich Wolf
- 3. Gutachter:** Prof. Dr. Michael Reichling

Eingereicht am: 14. März 2008

Tag der Disputation: 29. August 2008

Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. Marika Schleberger

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit verschiedenen Untersuchungen organischer Moleküle auf Oberflächen. Diese wurden mit Hilfe der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie (FM-AFM) durchgeführt, einer Rastersondenmethode, die auch die Abbildung von Isolator-Oberflächen mit hoher Ortsauflösung erlaubt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem gleichzeitig mit der Topographie aufgezeichneten Dämpfungssignal. Die für die Dämpfung verantwortlichen Mechanismen auf Grund einer nicht konservativen Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe werden diskutiert. Die Messungen werden ergänzt durch Rechnungen und Simulationen mit Hilfe empirischer Potentiale.

Bei der Untersuchung eines prototypischen organischen Halbleitermoleküls, 3,4,9,10-Perylen-Tetrakarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) auf KBr(001) wird Inselwachstum von Molekülkristalliten auf der Oberfläche festgestellt. Die Moleküle der obersten Kristalllage können sowohl im Topographie- als auch im Dämpfungssignal einzeln aufgelöst werden. Ein Mechanismus für die Dämpfung wird vorgeschlagen und durch Rechnungen belegt.

Für PTCDA wird mit Hilfe empirischer Potentiale die Ehrlich-Schwoebel-Barriere berechnet, d.h. die zusätzliche Diffusionsbarriere für ein Molekül bei Überquerung einer Stufenkante. Diese Barriere ist ein wichtiger Parameter für die Kinetik des Kristallwachstums, die gefundenen Energiebarrieren stehen im Einklang mit indirekten experimentellen Hinweisen, die einen starken Ehrlich-Schwoebel-Effekt für PTCDA vermuten lassen.

Das Wachstum eines dem PTCDA ähnlichen organischen Moleküls, N,N'-Dimethyl-Perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (DiMe-PTCDI) wird auf KBr(001) und NaCl(001) untersucht. Die Moleküle arrangieren sich auf diesen Substraten zu drahtartigen Strukturen, die Drähte folgen der [110]-Substratrichtung. Auf KBr sind die Drähte sehr mobil, auf NaCl wesentlich stabiler. Rechnungen und Monte-Carlo-Simulationen werden präsentiert, sie können hier zum tiefergehenden Verständnis der experimentellen Beobachtungen beitragen.

Für PTCDA auf Ag(111) kann submolekularer Kontrast im Topographie- und Dämpfungssignal erzielt werden. Insbesondere für die erhöhte Dämpfung an den funktionellen Gruppen der Moleküle wird im Licht der Experimente und Rechnungen anderer Forschergruppen eine überzeugende Erklärung gegeben: Vorgeschlagen wird ein spitzeninduziertes Aufbrechen der chemischen Bindung der funktionellen Gruppen zum Substrat und eine kurzfristige Bindung an die Spitze.

Abstract

The thesis presents several studies of organic molecules on surfaces by means of frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM), a scanning probe technique enabling especially the imaging of insulating surfaces with high lateral resolution. This work focuses on the damping signal which can be recorded simultaneously with topography. The mechanisms responsible for the damping due to non-conservative interaction of the measuring tip and the sample are discussed. Additional information on the studied systems is achieved by calculations and simulations based on empirical potentials.

For the prototypical organic semiconductor molecule, 3,4,9,10-perylene-tetra-carboxylic-dianhydride (PTCDA), on KBr(001), island growth of molecular crystallites is found. Single molecules of the topmost molecular layer can be resolved in topography as well as in the damping signal. A mechanism for the damping is presented and supported by calculations.

For PTCDA, the Ehrlich-Schwoebel barrier is calculated by means of empirical potentials, i.e., the additional energetic diffusion barrier for a molecule crossing a step edge. This barrier is an important parameter for the kinetics of crystal growth. The energy barriers found are consistent with indirect experimental evidence indicating a strong Ehrlich-Schwoebel effect for PTCDA.

The growth of an organic molecule similar to PTCDA, N,N'-dimethyl perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (DiMe-PTCDI), is studied on KBr(001) and NaCl(001). On these substrates, the molecules form wire-like structures aligned with the [110] substrate direction. The wires are very mobile on KBr and essentially more stable on NaCl. Calculations and Monte-Carlo simulations are presented, helping to understand the experimental observations.

For PTCDA on Ag(111), sub-molecular contrast can be achieved in topography and damping signal. In particular for the enhanced damping at the functional groups of the molecules, a convincing explanation is given in the light of experiments and calculation of other groups: A tip-induced breaking of the chemical bond of the functional groups to the substrate and a temporary bond to the tip is proposed.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen	13
1 Einleitung	15
2 Grundlagen	19
2.1 Rastersondenmikroskopie	19
2.1.1 Allgemeine Prinzipien	19
2.1.2 Rastertunnelmikroskopie	21
2.1.3 Rasterkraftmikroskopie	23
2.2 FM-AFM	26
2.2.1 Theorie des FM-AFM	26
2.2.2 Relevante Kräfte im FM-AFM	29
2.2.3 Topographische Abbildung	33
2.2.4 Dämpfung und Energiedissipation	34
2.2.5 Spektroskopie	38
2.3 Substrate	40
2.3.1 Alkalihalogenide	40
2.3.2 Silber(111)	41
2.4 Moleküle	42
2.4.1 PTCDA	42
2.4.2 DiMe-PTCDI	44
2.5 Empirische Potentiale	46
2.5.1 Berechnung der Energie physikalischer Systeme	46
2.5.2 Paarpotentiale	47
2.5.3 Elektrostatische Wechselwirkung	50
2.5.4 HYPERCHEM	51
2.5.5 POWERGRID	52

3	Beschreibung der Anlage	61
3.1	Vakuumapparatur	61
3.1.1	Schleuse	61
3.1.2	Präparationskammer	63
3.1.3	Analysekammer	64
3.2	AFM	64
3.2.1	Mess-Software	65
3.2.2	Messelektronik	65
3.2.3	Mehr Licht: Die Superlum-LED	66
4	Energiedissipation an Molekülkristallen: PTCDA auf KBr(001)	69
4.1	Einleitung	69
4.2	Experimentelle Ergebnisse	70
4.3	Rechnungen	75
4.4	Diskussion	77
5	Ehrlich-Schwoebel-Effekt für organische Moleküle: PTCDA	81
5.1	Einleitung	81
5.2	Rechnungen	85
5.3	Ergebnisse	87
5.4	Diskussion	89
6	Organische Nanodrähte: DiMe-PTCDI auf Alkalihalogeniden	91
6.1	Einleitung	91
6.2	Experimentelle Ergebnisse	93
6.2.1	DiMe-PTCDI auf KBr(001)	93
6.2.2	DiMe-PTCDI auf NaCl(001)	99
6.3	Rechnungen	104
6.3.1	Einzelne Moleküle	105
6.3.2	Moleküldomänen	106
6.4	Diskussion	107
7	Energiedissipation auf molekularer Skala: PTCDA auf Ag(111)	109
7.1	Einleitung	109
7.2	Experimentelle Ergebnisse	112

7.2.1	Topographie	112
7.2.2	Dissipation	115
7.3	Diskussion	118
8	Zusammenfassung	125
A	Anhang: Experimentelle Details	129
A.1	Probenpräparation	129
A.1.1	Isolatorproben	129
A.1.2	Ag(111)	130
A.2	Cantilever	130
A.3	Bestimmung von Güte und Amplitude	131
A.4	Bildbearbeitung	133
	Literaturverzeichnis	135
	Danksagung	145
	Veröffentlichungen	147
	Artikel	147
	Konferenzbeiträge	148
	Vorträge	148
	Poster	149
	Lebenslauf	151
	Erklärung	153

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen

STM	scanning tunneling microscope
AFM	atomic force microscope
FM-AFM	frequency modulation atomic force microscope
KPFM	Kelvin probe force microscope
OLED	organic light emitting device
DFT	Dichtefunktionaltheorie
NDO	neglection of differential overlap
vdW	van der Waals
LJ	Lennard-Jones
AMBER	assisted model building and energy refinement
MC	Monte Carlo
PTCDA	3,4,9,10 Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid
DiMe-PTCDI	N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)
NEB	nudged elastic band

MEP	minimum energy path
UHV	Ultrahochvakuum
ML	Monolage
LEED	low energy electron diffraction
EELS	electron energy loss spectroscopy
DSP	Digitaler Signalprozessor
PLL	phase-locked loop
ES	Ehrlich-Schwoebel
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
LT	low temperature

1 Einleitung

Perhaps „because it is there“ is not a sufficient reason for climbing a mountain.

Spock, *Star Trek V: The Final Frontier*

„Nanotechnologie ist [...] eine Art und Weise, die Forschung zu organisieren. Man hat sich einen ganz kleinen gemeinsamen Nenner gegeben, also dass es irgendetwas mit dieser Größenordnung zu tun hat. Insofern ist Nanotechnologie ein gesellschaftliches Konstrukt, was ja für Physik und Chemie nicht so offensichtlich ist. Die Frage ist: Wie kann sich dieses Konstrukt langfristig halten? Es ist jetzt eingeführt, die Finanzierung ist ziemlich gut. Noch wird ja auch die ethisch-philosophische Diskussion unter dem Vorzeichen geführt, dieses 'zarte Pflänzchen' müsse geschützt und erhalten werden. Ich halte es aber nicht für so schutzbedürftig. Es wird viel Geld dafür ausgegeben, die öffentliche Beurteilung ist vage, aber positiv. Jetzt kann man doch konkreter nachfragen: Wofür ist das eigentlich gut?“[1]

Diese Worte stammen von Alfred Nordmann, einem Wissenschaftsphilosophen von der TU Darmstadt, aus einem Interview, das Ende 2007 unter dem Titel „Schöne, neue Nanowelt“ in der Wochenzeitung „Die Zeit“ erschien. In diesem Interview (und nicht nur dort!) wird immer wieder die Unbestimmtheit dieses Modewortes beklagt und die damit einhergehende inflationäre Verwendung. Auch diese Arbeit beschäftigt sich auf der Ebene der Grundlagenforschung mit Nanotechnologie. Im Sinne Nordmanns möchte ich in dieser Einleitung das von mir bearbeitete Forschungsgebiet etwas genauer abstecken und mich auch seiner letzten Frage widmen, die man gerade in der reinen Grundlagenforschung manchmal leicht aus den Augen verliert: Wofür ist das eigentlich gut?

Welche Aspekte der Nanotechnologie berührt diese Arbeit? Viele Entwicklungen der so genannten Nanotechnologie sind durch die Entwicklung der *Rastersondenmikroskopie* überhaupt erst möglich geworden. Alle diese Geräte erschließen einen wesentlichen Aspekt: die Abbildung und Manipulation von Oberflächen auf der Nanometer-Längenskala. Dies

geschieht in allen Fällen mit einer feinen Messspitze, mit der die Oberfläche abgerastert wird. Schnell wurden die enormen Möglichkeiten dieser Methode erkannt, und folgerichtig wurden die Erfinder des Rastertunnelmikroskops (STM¹), Gerd Binnig und Heinrich Rohrer, nur wenige Jahre nach der Vorstellung des ersten Gerätes 1981 mit dem Nobelpreis für Physik bedacht. Seitdem ist eine Vielzahl weiterer ähnlicher Methoden hinzu gekommen; eine davon, die frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie (FM-AFM), wurde in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet. Sie bietet zum einen (im Gegensatz zum STM) die Möglichkeit, auch nicht leitende Oberflächen abzubilden. Zum anderen können mit ebenso hoher Ortsauflösung Energieverluste an Oberflächen dargestellt werden. Orte mit hohem Energieverlust markieren Stellen, an denen, induziert durch die Messspitze, Schaltprozesse auf atomarer oder molekularer Skala stattfinden. In diesem Sinne ist Nanotechnologie im Rahmen dieser Arbeit zu verstehen: Abbildung von Oberflächen und Prozessen darauf mit (Sub-)Nanometer-Ortsauflösung.

Wofür ist das eigentlich gut? Immer wieder muss die Informationstechnologie zur Motivation der nanotechnologischen Forschungsarbeit herhalten. Nicht zu Unrecht, dominieren doch Computer und computergestützte Systeme mittlerweile jeden Bereich unseres täglichen Lebens. Noch aus der Steinzeit dieser Technologie (aus dem Jahr 1965) stammt das Moore'sche Gesetz: Demnach verdoppelt sich alle 18 Monate die Zahl der Transistoren auf einem handelsüblichen Prozessor. Inzwischen (im Herbst 2007) hat aber auch der Erfinder dieses Gesetzes, Gordon E. Moore, vorausgesagt, sein Gesetz könne noch maximal 10 bis 15 Jahre Gültigkeit behalten. Es lohnt sich also, an die Zeit danach zu denken. Hier ist die molekulare Elektronik zu einem wichtigen Stichwort geworden. Die Vision dahinter: Ein einzelnes organisches Molekül als elektronisches Bauteil. Dieses Ziel liegt allerdings noch in weiter Ferne. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei wesentliche Bereiche auf dem Weg zu diesem Ziel bearbeitet.

Moleküle auf nichtleitenden Substraten. Ein elektronisches Bauteil aus einem einzelnen organischen Molekül kann nicht im leeren Raum schweben; es muss auf einem Substrat verankert und elektrisch kontaktiert werden können. Hierzu ist es wichtig, das Verhalten einzelner Moleküle oder kleiner molekularer Strukturen auf elektrisch isolierenden Substraten zu studieren. Auf leitenden oder halbleitenden Substraten würde nicht das Molekül, sondern das Substrat die elektrischen Eigenschaften bestimmen, da die Leitfähigkeit der

¹engl. scanning tunneling microscope

Moleküle vergleichsweise schlecht ist. Zwei Kapitel dieser Arbeit (4 und 6) beschäftigen sich mit dem Wachstum prototypischer organischer Moleküle auf Isolator-Oberflächen und den hierbei auftretenden molekularen Nanostrukturen. Eng mit diesem Gebiet verknüpft ist der nächste Bereich:

Selbstorganisation organischer Moleküle. Das Wachstum und die Morphologie molekularer Strukturen wird bestimmt durch die mikroskopische Energielandschaft eines Moleküls, bezogen auf ein größeres Cluster. Wichtige Größen sind hier die Diffusionsbarriere, d.h. die Energiebarriere für ein Molekül zwischen zwei äquivalenten Adsorptionsplätzen innerhalb einer Moleküllage, und die Ehrlich-Schwoebel-Barriere, die Energiebarriere für den Weg über eine molekulare Stufe hinweg. Mit der Berechnung dieser Größen für ein prototypisches Molekül im Rahmen eines vereinfachten Modells beschäftigt sich Kapitel 5.

Molekulare Schalter. Hat man ein Bauteil, das aus einem organischen Molekül besteht, so möchte man auch gezielt die elektronischen Eigenschaften des Moleküls ändern, salopp gesagt, „schalten“ können. Rastersondenmethoden bieten, wie oben erwähnt, die Möglichkeit der gezielten Manipulation von Atomen und Molekülen. Speziell das FM-AFM ist in der Lage, Schaltprozesse auf der Oberfläche durch erhöhten Energieverlust zu markieren. Dies ist in zwei Kapiteln dieser Arbeit ausgenutzt worden, wobei vor allem in Kapitel 7 gezeigt wird, wie durch die Messspitze das „Schalten“ funktionaler Gruppen an den Enden von Molekülen induziert werden kann.

2 Grundlagen

Was ist das Schwerste von allem?
Was dir das Leichteste dünket.
Mit den Augen zu sehen,
Was vor den Augen dir lieget.

J. W. v. Goethe, *Xenien*

2.1 Rastersondenmikroskopie

In der Einleitung dieser Arbeit klang es schon an: Viele der heutigen Fortschritte auf dem Gebiet der Nanotechnologie wären ohne die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie (SPM¹) niemals möglich gewesen. In diesem Abschnitt sollen nun die grundlegenden Prinzipien dieser Technik beschrieben werden. Danach werden in chronologischer Reihenfolge die speziellen Geräte Rastertunnelmikroskop (STM²) und Rasterkraftmikroskop (AFM³) vorgestellt. In Zentrum dieser Arbeit stehen Messungen mit einer speziellen AFM-Variation, dem frequenzmodulierten AFM (FM-AFM), daher ist dieser Variante der darauffolgende Abschnitt 2.2 komplett gewidmet.

2.1.1 Allgemeine Prinzipien

Allen Rastersondenmethoden liegt dasselbe messtechnische Prinzip zu Grunde: Die Oberfläche einer Probe wird mit einer feinen Messspitze abgetastet. Dazu wird zunächst mit einem geeigneten „Motor“ (man spricht hier meist von einem Aktuator) Spitze und Probe in einen solchen Abstand gebracht, dass eine bestimmte Wechselwirkung zwischen

¹engl. scanning probe microscopy

²engl. scanning tunneling microscope

³engl. atomic force microscope

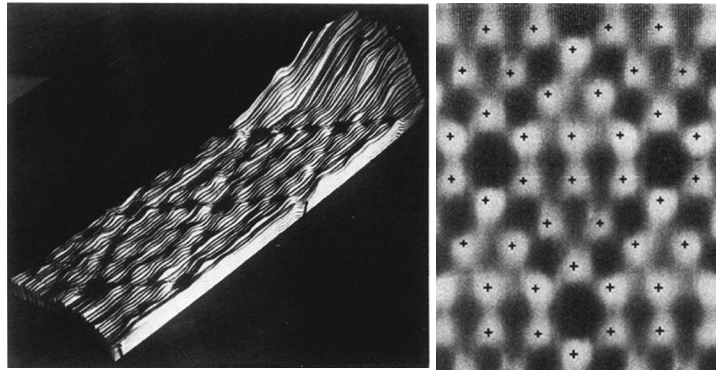


Abbildung 2.1: Erste STM-Aufnahmen der Si(111)- 7×7 -Rekonstruktion. Links wird das Konzept des Abtastens der Probe Linie für Linie sehr gut deutlich, das rechte Bild zeigt die Wiedergabe der Messdaten in einem Graustufenbild. Die Bilder stammen aus[2].

den beiden vorliegt. Hierzu ist eine Messelektronik erforderlich, die entweder die Wechselwirkung direkt oder eine andere auf der Wechselwirkung beruhende Messgröße M misst. Die Art der Wechselwirkung ist hier absichtlich nicht näher spezifiziert, sie kann je nach Methode höchst unterschiedlich sein. Nun wird, wieder mit Aktuator, die Spitze relativ zur Probe bewegt und so nach und nach ein ganzer Bereich abgefahren („gerastert“). Während des Rasterns wird mit einer Elektronik der Abstand zwischen Spitze und Probe so nachgeregelt, dass zu jeder Zeit M dem Sollwert M_0 entspricht. Ein Computer zeichnet die Bewegung des Aktuators auf, und so kann ein dreidimensionales Bild der Probe, genauer gesagt, die Fläche konstanter Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, aufgenommen und in geeigneter Weise, z.B. in einem Graustufenbild, dargestellt werden.

Abb. 2.1 zeigt dieses Konzept am Beispiel zweier sehr früher experimenteller Ergebnisse sehr schön. Man erkennt einerseits die Aufnahme des Bildes einer Oberfläche Linie für Linie, andererseits die Umsetzung dieses dreidimensionalen Datensatzes in einem Graustufenbild. Die Bilder stammen aus der Veröffentlichung, die der Rastersondenmikroskopie zum Durchbruch verhalf. Erstmals konnte hier die 7×7 - Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche, die Forschern lange Zeit Rätsel aufgegeben hatte, in einer realräumlichen Abbildung (im Gegensatz zu früheren Beugungsbildern) wiedergegeben werden.

Noch einige Worte zu den oben angesprochenen „Motoren“: Zur Positionierung der Spitze (oder der Probe) werden in fast allen Apparaturen Piezo-Aktuatoren verwendet. Diese beruhen auf dem inversen piezoelektrischen Effekt: Legt man an bestimmte Materialien eine Spannung an, verformt sich das Material. Piezo-Aktuatoren nutzen in der üblichen Bauform

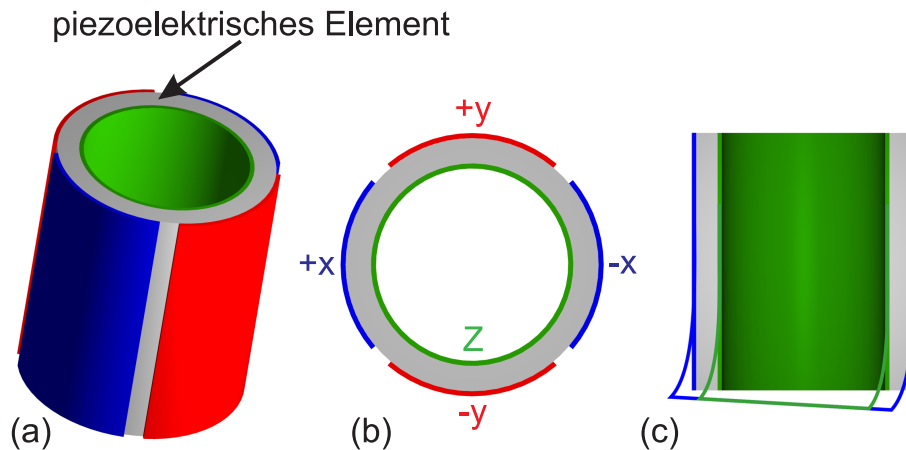


Abbildung 2.2: Röhrenpiezo mit segmentierter Kontaktierung (a) (b) zur Positionierung einer SPM-Spitze. Während das Anlegen einer Spannung an die z-Elektrode zu einer Längenänderung der Röhre führt, bewirkt die Spannung an $\pm x$ bzw. y eine Verbiegung, wie in (c) gezeigt. Die Abbildung stammt aus [3].

die Längenänderung in transversaler Richtung zur angelegten Spannung. In Experimenten werden meist sogenannte Röhrenpiezos verwendet, wie in Abb. 2.2 dargestellt. Durch Anlegen von Spannungen an die innere (z-Richtung) bzw. an die segmentierten äußeren (x-y-Richtung) elektrischen Kontakte lässt sich eine exakte Positionierung mit Picometer-Genauigkeit erzielen, wie sie zur Abbildung einer Probe mit atomarer Auflösung nötig ist.

2.1.2 Rastertunnelmikroskopie

Im Jahre 1982 stellten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer vom IBM-Forschungszentrum in Rüschlikon bei Zürich das erste STM der wissenschaftlichen Öffentlichkeit vor.[4] Konnte schon in dieser ersten Veröffentlichung die Abbildung von atomaren Stufenkanten und Schraubenversetzungen auf Oberflächen demonstriert werden, so präsentierten dieselben Forscher nur ein halbes Jahr später den endgültigen Beweis der Mächtigkeit ihrer neuen Methode mit der Realraum-Abbildung der Si(111)- 7×7 -rekonstruierten Oberfläche.[2].

Das STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser beschreibt folgenden Sachverhalt: Betrachtet man ein quantenmechanisches Teilchen der Energie E vor einer Barriere der Höhe $E_0 > E$ und löst die Schrödinger-Gleichung dieses Systems, so tritt ein auf den ersten Blick überraschender Effekt auf. Das Teilchen hat trotz der geringeren Energie eine nicht verschwindende Wellenfunktion und damit eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit *jenseits* der Barriere, die es im Sinne der klassischen Physik nicht überwinden

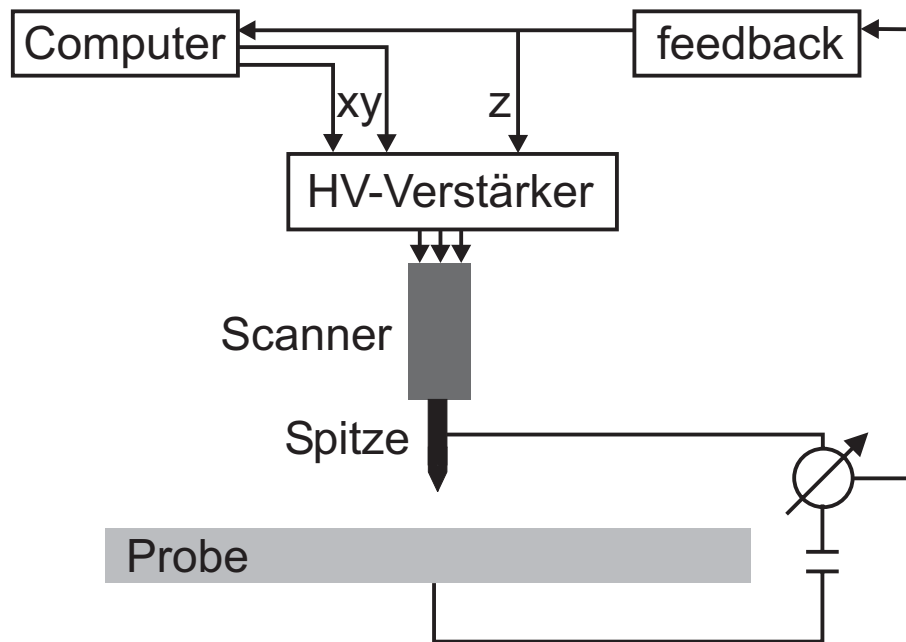


Abbildung 2.3: Schemazeichnung eines STM: Mittels eines Computers wird der xy -Scan der Probenoberfläche gesteuert. Ein Strommessgerät misst den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe, die feedback-Einheit vergleicht diesen Wert mit einem Sollwert und gibt über den Hochspannungsverstärker eine entsprechende Spannung auf den z -Piezo, um diesen Sollwert zu erreichen. Dieses Signal wird zusätzlich als Topographie-Signal vom Computer aufgezeichnet.

könnte. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit fällt mit steigender Barrierenbreite exponentiell ab.

Dieser Effekt wird beim STM experimentell ausgenutzt. Bringt man eine metallisch leitende Probe und eine ebensolche Spitze sehr nah zusammen (aber nicht in Kontakt), so können Elektronen die Vakuumbarriere überwinden. Durch Anlegen einer Vorspannung U_{Bias} kann eine Vorzugsrichtung der tunnelnden Elektronen vorgegeben werden. So kann ein messbarer Tunnelstrom in der Größenordnung von einigen Pico- bis Nanoampere erzielt werden. Damit hat man, wie eingangs beschrieben, eine Messgröße beruhend auf der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, die zudem sehr empfindlich auf deren Abstand ist. Als grobe Regel gilt: Verringerung des Abstandes um 0,1 nm erhöht den Tunnelstrom um eine Größenordnung.

STMs werden meist im so genannten *constant current - mode* betrieben. Abb. 2.3 zeigt schematisch den Aufbau: Ein empfindliches Strommessgerät misst den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe. Die hier mit „feedback“ bezeichnete Elektronik vergleicht diesen

Wert mit einem Sollwert und gibt bei Abweichungen von diesem Sollwert über einen Hochspannungsverstärker eine Spannung auf den z-Piezo, bis wieder der Sollwert vorliegt. Der Computer, der das x-y-Rastern der Spitze relativ zur Probe steuert, zeichnet die Ausgabe des feedback auf und weist so jeder x-y-Position eine der Auslenkung des z-Piezos entsprechende Spannung zu. Diese (x,y,z)-Tupel lassen sich, wie in Abb. 2.1, als Grauwerte darstellen. Diese Bilder werden oft als Topographie-Bilder bezeichnet, obwohl diese Bezeichnung irreführend ist; dazu jedoch später.

Die genaue Theorie des STM ist sehr viel komplizierter als die obige Diskussion des quantenmechanischen Tunnelleffekts, der in dieser Form schon in den Quantenmechanik-Einführungsvorlesungen behandelt wird.[5] Zu berücksichtigen sind die elektronischen Zustände der Festkörper-Oberfläche der Probe sowie der Spitze. Tunneln können Elektronen nur aus besetzten Zuständen der einen in unbesetzte der anderen. Der Tunnelstrom ist also proportional zur Dichte der elektronischen Zustände in Spitze und Probe. Die Zustandsdichte der Spitze wird meist konstant angenommen, der Tunnelstrom I_t ist also, falls eine Tunnelspannung U anliegt, proportional zur elektronischen Zustandsdichte (LDOS⁴) der Probe ρ_S bei der durch diese Spannung festgelegten Energie:

$$I_t \propto \rho_S(E_F - eU) \quad (2.1)$$

E_F ist hierbei die Fermienergie der Probe. Die in einem *constant current*-Experiment aufgezeichnete „Topographie“ gibt also die Oberfläche konstanter Zustandsdichte bei der entsprechenden Energie wieder. Diese erste Theorie wurde von Tersoff und Hamann veröffentlicht[6, 7] und erklärt die meisten Aspekte der Tunnelmikroskopie ausreichend genau; daher soll das Thema hier auch nicht weiter vertieft werden.

2.1.3 Rasterkraftmikroskopie

So genial und bahnbrechend die Erfindung des STM auch war, das Gerät hat einen entscheidenden Nachteil: Alle Untersuchungen sind auf leitfähige Proben beschränkt. Dieses Problem trieb auch die STM-Erfinder um, und sie ersannen ein Gerät, das Untersuchungen auf atomarer Skala auch auf elektrisch isolierenden Oberflächen erlaubte: das AFM.[8] Wie der Name schon sagt, ist die Messgröße hier die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze

⁴engl. local density of states

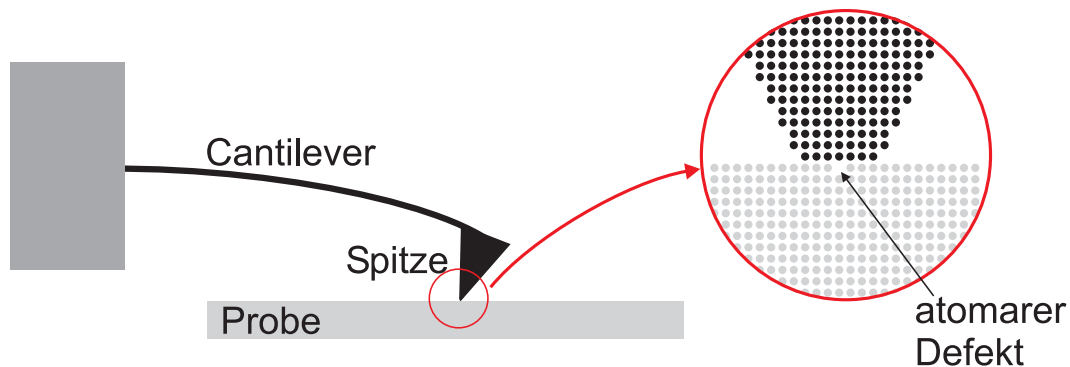


Abbildung 2.4: Messaufbau eines statischen AFM (ohne feedback- und Scaneinheiten). Beim Rastern der Probe wird der Abstand zwischen dieser und der Cantilever-Aufhängung so eingestellt, dass die Verbiegung des Cantilevers konstant bleibt. Echte atomare Auflösung ist auf Grund der großen Wechselwirkungsfläche nicht möglich: atomare Defekte können nicht aufgelöst werden.

und Probe, bzw. abgeleitete Größen bei spezielleren Typen von AFMs. Zur Messung der Kraft zwischen Spitze und Probe wird meist folgender experimenteller Trick benutzt: Die Spitze wird an einem feinen Balken befestigt, dessen Verbiegung auf Grund von Kräften zwischen Spitze und Probe sich in geeigneter Weise messen lässt. Für diese Balken hat sich der englische Begriff „Cantilever“, zu deutsch Auslieger, etabliert und auch im deutschen Labor-Sprachgebrauch so durchgesetzt, dass diese Bezeichnung im Folgenden verwendet wird. Diese Cantilever sind meist aus kristallinem Silizium gefertigt, bei der Fertigung lassen sich die Methoden der Halbleiterindustrie verwenden. Das Silizium ist zumeist hoch dotiert, um eine gute elektrische Leitfähigkeit des Cantilevers zu gewährleisten.

Abb. 2.4 zeigt einen typischen Messaufbau. Im einfachsten denkbaren Fall findet eine Messung statisch statt: Probe und Spitze werden einander angenähert, bis die Spitze auf Grund der Kräfte sich zur Probe hin verbiegt, bis beide in Kontakt kommen (engl. „snap to contact“). Dann wird in bekannter Weise die Probenoberfläche gerastert, wobei die Regelung hier den Abstand so einstellt, dass die Verbiegung des Cantilevers konstant bleibt.

Abb. 2.5 zeigt einige Möglichkeiten, die Verbiegung des Cantilevers zu messen. Im ersten Experiment von Binnig und Rohrer wurde hinter dem Cantilever eine Tunnelspitze angebracht. Änderte sich durch Verbiegung des Cantilevers der Abstand, so konnte dies sehr empfindlich als Änderung des Tunnelstroms detektiert werden. Dieser Aufbau ist jedoch sehr aufwendig und hat sich daher nicht durchgesetzt. An unserem Experiment ist die Detektion durch einen Lichtzeiger realisiert: Die Rückseite des Cantilevers wird mit

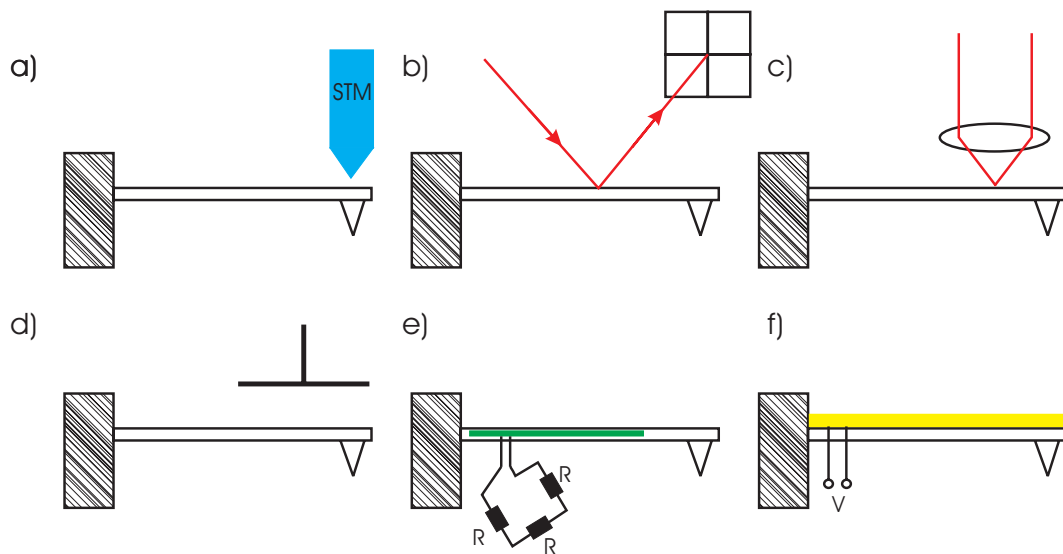


Abbildung 2.5: Verschiedene Möglichkeiten zur Detektion der Verbiegung eines Cantilevers, angelehnt an [9]: (a) elektronisches Tunneln, (b) Reflektion, (c) Interferometrie, (d) Kapazität, (e) Piezowiderstand, (f) Piezospaltung

einer LED beleuchtet, der reflektierte Lichtspot wird auf eine segmentierte Photodiode („Vierquadranten-Detektor“) gebracht und so justiert, dass der Spot für den unverbogenen Cantilever genau ins Zentrum trifft. Verbiegungen des Cantilevers sorgen nun für Änderungen des Photostroms der einzelnen Quadranten.

Ein Nachteil dieser Methode, die man auch als Contact-AFM bezeichnet, ist, dass sich mit diesen Geräten keine echte atomare Auflösung erzielen lässt: Punktdefekte auf atomarer Skala können nicht abgebildet werden, weil die Fläche, mit der die Spitze auf der Probe aufliegt, einige 100 Atome umfasst. So können Messungen zwar die atomare Periodizität einer Probe wiedergeben (siehe Abb. 2.4), einzelne Defekte werden aber einfach überfahren.

2.2 FM-AFM

Im vorigen Abschnitt wurde auf die Beschränkungen der statischen Rasterkraftmikroskopie hingewiesen. Um echte atomare Auflösung einer Probenoberfläche auf Grund der Kräfte zwischen Spitze und Probe zu erreichen, darf man nicht die Spitze durch die Probe pflügen, sondern muss dafür sorgen, dass sie nicht oder nur sehr kontrolliert in Kontakt treten. Eine gute Idee ist die Einführung eines *dynamischen* Messbetriebs. Der Cantilever wird in Schwingung versetzt; so ist dafür gesorgt, dass einer attraktiven Kraft zwischen Spitze und Probe die rücktreibende Kraft der harmonischen Schwingung entgegenwirkt und einen „snap to contact“ mit den daraus resultierenden Problemen (große Wechselwirkungsfläche, evt. dauerhafte Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit) verhindert. Das neue Konzept, das Albrecht et al. 1991 entwickelten,[10] erlaubt es, die Kräfte zwischen Spitze und Probe durch Messung der Frequenzverschiebung eines vor der Probe schwingenden Cantilevers zu bestimmen und zur Abbildung der Oberflächentopographie zu verwenden. Vier Jahre später konnte dann Franz Giessibl durch die Abbildung der Si(111)- 7×7 -Rekonstruktion nachweisen: mit diesem frequenzmodulierten AFM (FM-AFM) ist tatsächlich echte atomare Auflösung möglich![11] Fünf Jahre gelang demselben Forscher auf derselben Oberfläche mit weiterentwickelter Messtechnik sogar die Detektion einer internen Struktur auf den Si-Adatomen,[12] die sich als subatomare Auflösung des vordersten Spitzenatoms interpretieren lässt.

2.2.1 Theorie des FM-AFM

Die Schwingung eines Cantilevers lässt sich charakterisieren durch seine Resonanzfrequenz f_0 , seine Schwingungsamplitude A und die Federkonstante k . Die hier gegebene Theorie folgt der Argumentation aus Ref.[13]. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, wie ein zusätzliches Potential V_{ts} mit zugehöriger Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Probe eine Änderung der Resonanzfrequenz f_0 bewirkt. Nimmt man eine effektive Masse m^* des Cantilevers an, so lässt sich die Bewegungsgleichung des Cantilevers in Hamiltonscher Mechanik entwickeln. Für die Variablen q (siehe Abb. 2.6) und $p = m^* dq/dt$ lautet der ungestörte Hamiltonian (d.h. die Schwingung findet weit weg von der Probe statt):

$$H_0 = \frac{p^2}{2m^*} + \frac{kq^2}{2} \quad (2.2)$$

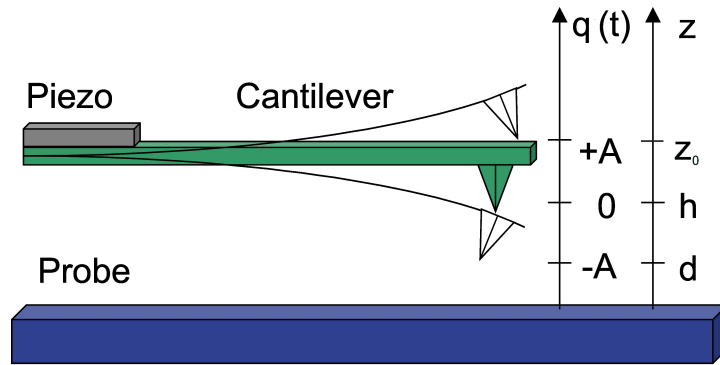


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines schwingenden Cantilevers mit Spitze. Die z -Achse hat ihren Ursprung auf der Probenoberfläche, der minimale Abstand des Spitzenapex im unteren Umkehrpunkt der Schwingung liegt bei $z = d$. Die Amplitude der Schwingung ist A . Für die theoretische Betrachtung des Systems empfiehlt sich die Einführung der symmetrisierten q -Achse, deren Nullpunkt die Position des Spitzenapex in der Ruhelage der Schwingung des Cantilevers ist.

Die ungestörte Bewegung ist dann gegeben durch

$$q(t) = A \cos(2\pi f_0 t) \quad \text{mit} \quad f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}}. \quad (2.3)$$

Interessant wird es nun bei Störung dieses Hamiltonians mit einem Störpotential V_{ts} . Um dieses Problem zu behandeln, werden zunächst durch kanonische Transformationen die Variablen p und q in Wirkung J und Phasenwinkel β überführt:

$$q(t) = \sqrt{\frac{2f_0 J}{k}} \sin(2\pi(f_0 t + \beta)) \quad (2.4)$$

$$p(t) = \sqrt{\frac{kJ}{2\pi^2 f_0}} \cos(2\pi(f_0 t + \beta)). \quad (2.5)$$

Vergleich von Gln. 2.3 und 2.4 ergibt $J = kA^2/2f_0$ und $\beta = 1/4$ für den ungestörten Fall. Im Falle einer Störung gelten die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen für J und β :

$$\frac{dJ}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \beta}, \quad \frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J}. \quad (2.6)$$

Im Falle einer kleinen Störung, d.h. die Kraft auf die Spitze im unteren Umkehrpunkt $F_{ts}(-A)$ ist vom Betrag her viel kleiner als die rücktreibende Kraft kA , so ist die Bewegung noch immer harmonisch mit veränderter Frequenz $f = f_0 + \Delta f$ und $\partial H / \partial J \approx \partial V_{ts} / \partial J$. Δf lässt sich identifizieren mit dem zeitlichen Mittelwert von $d\beta/dt$ über einen vollen Oszillationszyklus:

$$\Delta f = \left\langle \frac{d\beta}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{ts}}{\partial J} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{ts}}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial J} \right\rangle \quad (2.7)$$

Differenziert man Gl. 2.4, so erhält man

$$\frac{\partial q}{\partial J} = \frac{q}{2J} = \frac{f_0}{kA^2} q \quad (2.8)$$

und damit

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{ts} q \rangle. \quad (2.9)$$

Näherung für große Amplituden

Für große Amplituden ($A \gg d$) lässt sich durch weitere Rechnung folgende universale Proportionalität feststellen:

$$\Delta f(z, A, f_0, k) \propto \frac{f_0}{kA^{3/2}}. \quad (2.10)$$

Es ist also sinnvoll, eine normalisierte Frequenzverschiebung γ zu definieren, die dann zumindest unabhängig von den experimentellen Parametern k und f_0 wird:

$$\gamma(z, A) = \Delta f(z, A, f_0, k) \cdot \frac{kA^{3/2}}{f_0}. \quad (2.11)$$

Weiterhin gilt:[13, 14] Ist das Potential zwischen Spitze und Probe durch ein Potenzgesetz gegeben, so ist in guter Näherung die Frequenzverschiebung durch Kraft und Potential im unteren Umkehrpunkt der Schwingung ($z = d$) bestimmt:

$$\gamma(z = d) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_i F_{ts}^i(d) \sqrt{\frac{V_{ts}^i(d)}{F_{ts}^i(d)}}. \quad (2.12)$$

Die Summe geht über die einzelnen durch Potenzgesetze gegebenen Anteile von Kraft und Potential. Diese Formel wird in dieser Arbeit benutzt werden, wenn es darum geht, FM-AFM Bilder zu simulieren und dadurch besser zu verstehen. Die SI-Einheit von γ ist $\text{N} \times \sqrt{\text{m}}$. Im Experiment treten Werte in folgenden Größenordnungen auf:

- $\Delta f \approx -0,5 \text{ Hz} - -20 \text{ Hz}$
- $k \approx 40 \text{ N/m}$
- $f_0 \approx 150 \text{ kHz} - 300 \text{ kHz}$
- $A \approx 10 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$
- d um 1 nm

Werte von γ liegen daher bei etwa $10^{-15} \text{ N} \sqrt{\text{m}}$, daher wird als Einheit meist $\text{fN} \sqrt{\text{m}}$ angegeben.

2.2.2 Relevante Kräfte im FM-AFM

Wie bereits angesprochen, wird die Kraftwechselwirkung zwischen einer AFM-Spitze und einer Probe durch das Zusammenspiel einer ganzen Reihe von Kräften bestimmt. Die wichtigsten sollen hier diskutiert werden.

Kurzreichweitige Kräfte

Kurzreichweitige chemische Kräfte kommen durch den Überlapp der Elektronen-Wellenfunktionen der Atome in Spitze und Probe zustande sowie durch die Abstoßung der Atomkerne. Die chemischen Kräfte können sowohl abstoßend als auch anziehend sein; so kann es zum Beispiel zur Ausbildung bindender Orbitale von Spitze und Probe kommen, es können aber auch nicht bindende Orbitale ausgebildet werden. Auch Pauli-Abstoßung kann eine Rolle spielen. Insgesamt zeichnen sich die Kräfte, wie der Name schon sagt, durch ihre geringe Reichweite mit Abklinglängen deutlich unter 1 nm aus. Sie sind aber dadurch auch für das Zustandekommen von Bildern mit atomarer Auflösung verantwortlich. Auftretende attraktive Kräfte liegen meist in der Größenordnung von 1 nN .

Zur Modellierung dieser kurzreichweitigen Kräfte können Modellpotentiale wie Morse-Potentiale oder Lennard-Jones-Potentiale herangezogen werden. Näheres dazu folgt im Abschnitt [2.5](#). Um jedoch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe in ihrer ganzen

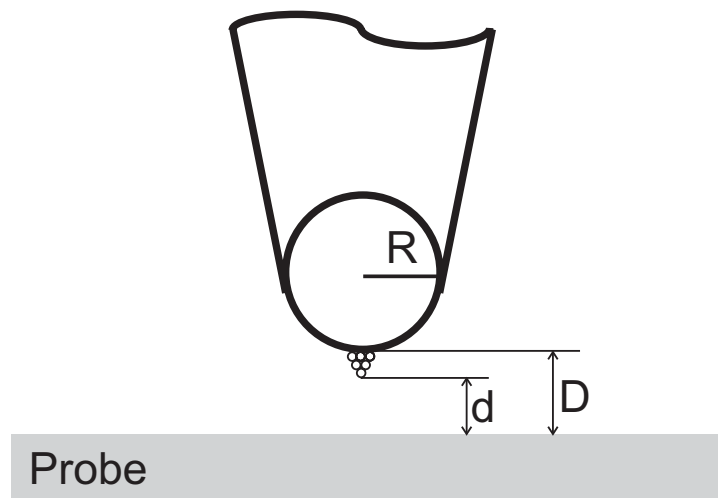


Abbildung 2.7: Modell einer AFM-Spitze im unteren Umkehrpunkt der Schwingung. Der äußerste Spitzenapex (verantwortlich für die kurzreichweitigen, chemischen Kräfte) befindet sich im Abstand d zur Probe, der mesoskopische Teil der Spitze, für Rechnungen näherungsweise als eine Kugel mit Radius R angenommen, befindet sich im Abstand D . Dieser Teil ist für die langreichweitigen vdW- und elektrostatischen Kräfte zuständig. Andere Modelle berücksichtigen die konische Form der Spitze durch zusätzliche Korrekturterme; darauf wird aber im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Komplexität zu erfassen, sind aufwendige *ab initio*-Rechnungen wie z.B. Dichtefunktionalrechnungen nötig.

Van der Waals - Kräfte

Van der Waals (vdW)-Kräfte beruhen auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung, und zwar nicht nur für permanente, sondern auch für durch fluktuierende Ladungen induzierte Dipole. VdW-Kräfte treten immer auf, sie bestimmen z.B. auch maßgeblich die Wechselwirkung zwischen eigentlich chemisch inerten Edelgasatomen, und sind daher auch in der Rasterkraftmikroskopie immer zu berücksichtigen. Die vdW-Kräfte sind, bis auf einige exotische Ausnahmen, immer attraktiv. Die Reichweite ist groß, 1 nm – 100 nm, daher muss zur Modellierung der vdW-Kräfte der mesoskopische Teil der Messspitze berücksichtigt werden. Das gängigste Modell betrachtet die Spitze als eine Kugel mit Radius R im Abstand D vor einer unendlich ausgedehnten Fläche, der Probe (siehe Abb. 2.7). Nun kann man alle vdW-Kräfte aufintegrieren und erhält insgesamt [15]

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{HR}{6D^2} \quad (2.13)$$

Hierbei ist H die sogenannte Hamaker-Konstante, eine Materialeigenschaft. Werte für H liegen in der Größenordnung von 10^{-19} J. Es gibt Modelle, die die Spitzengeometrie durch weitere Korrekturterme berücksichtigen,[\[16\]](#), aber in den meisten Fällen genügt dieser einfache Ansatz.

Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte können in zweierlei Form auftretenden:

- Zwischen lokalisierten („gefangenen“) Ladungen bei elektrisch isolierenden Spitzen oder Proben; solche Ladungen können leicht durch die Oberflächenpräparation, z.B. durch Spalten eines Isolator-Einkristalls entstehen und können auf einer nicht leitfähigen Probe nicht abfließen. Falls die Experimente, wie in dieser Arbeit durchweg, im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden, kann auch kein sich ansonsten schnell auf der Probenoberfläche adsorbierender Wasserfilm beim Abtransport der Ladungen helfen, so dass gefangene Ladungen manchmal tagelang auf der Probe verbleiben können.
- Für leitfähige Spitzen und Proben können ebenfalls elektrostatische Kräfte auftreten, falls diese auf unterschiedlichen elektrostatischen Potentialen liegen. Eine solche sogenannte Kontaktpotentialdifferenz U_{cpd} tritt auf, falls Spitze und Probe unterschiedliche Austrittsarbeiten haben.

Auch in der ersten Situation können die gefangenen Ladungen näherungsweise durch eine Kontaktpotentialdifferenz beschrieben werden. In beiden Fällen entspricht das System aus Spitze und Probe einem Kondensator mit Kapazität C , und die elektrostatische Kraft ergibt sich bei einer von außen angelegten Spannung U_{Bias} und einer Kontaktpotentialdifferenz U_{cpd} zu

$$F_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (U_{\text{Bias}} - U_{\text{cpd}})^2 \quad (2.14)$$

Der Term $\partial C/\partial z$ hängt, wie auch vorher die vdW-Kräfte, von der Geometrie der Spitze ab. Nimmt man dieselbe Geometrie an wie in Abb. 2.7 an, so ist

$$F_{\text{el}} = -\pi\epsilon_0 \frac{R}{D} (U_{\text{Bias}} - U_{\text{cpd}})^2 \quad (2.15)$$

Das schöne an diesen Kräften ist, dass sie sich durch Anlegen einer geeigneten Spannung U_{Bias} kompensieren lassen. In den in dieser Arbeit besprochenen Experimenten wird dies global gemacht; es gibt aber auch die Möglichkeit, einen zusätzlichen Regelkreis einzubauen, der dafür sorgt, dass die Kontaktpotentialdifferenz in jedem Punkt ausgeglichen wird. Protokolliert man während des Scans die dazu nötige Biasspannung $U_{\text{Bias}}(x, y)$ mit, so erhält man Informationen über lokale Änderungen der Austrittsarbeit der Probe. Diese spezielle Variante des FM-AFM nennt sich Kelvin probe force microscopy (KPFM).^[17, 18]

Weitere Kräfte

Es gibt weitere Kräfte, die aber in der vorliegenden Arbeit keine Rolle spielen und hier nur der Vollständigkeit halber kurz genannt werden.

Magnetische Kräfte spielen natürlich eine Rolle, wenn Spitze und Probe magnetische Eigenschaften haben. Eine ganze Community von Forschern beschäftigt sich mit MFM⁵. Hierzu werden meist ferromagnetische Spitzen verwendet, die dann empfindlich auf unterschiedliche magnetische Domänen der Probe sind. Ebenfalls sehr interessant sind neuere Experimente, die auf der magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen Spitze und Probe beruhen. Kaiser et al. ist es in Tieftemperaturmessungen gelungen, durch ein starkes äußeres Magnetfeld die Spins einer mit Eisen bedampften Spitze so auszurichten, dass diese empfindlich auf die atomaren Spins des Antiferromagneten Nickeloxid wird. In FM-AFM-Bildern erscheinen dann Ni-Atome der NiO(001)-Oberfläche je nach Spin-Ausrichtung heller oder dunkler, obwohl sie ansonsten chemisch völlig äquivalent sind.^[19]

Kapillarkräfte sind für Messungen an Luft von Bedeutung. Die Proben sind dann meist mit einem Wasserfilm bedeckt. Bringt man die Messspitze in die Nähe, kann sich ein Meniskus aus Flüssigkeit zwischen Spitze und Probe bilden, wodurch dann zusätzlich Kapillarkräfte auftreten. Hier sind jedoch alle Messungen im UHV durchgeführt worden.

⁵engl. magnetic force microscopy

Kräfte in Flüssigkeiten fallen aus naheliegenden Gründen ebenfalls nicht ins Gewicht. Sie werden in [15] ausführlich diskutiert, ebenso wie die Kapillarkräfte.

Fazit

Wie man aus der Diskussion der auftretenden Kräfte sieht, sind für diese Arbeit genau zwei von entscheidender Bedeutung: die kurzreichweitigen Kräfte und die vdW-Kräfte. Die dritte Kraft, die elektrostatische, wird experimentell eliminiert. Beide relevanten Kräfte werden durch unterschiedliche Teile der Spitze bestimmt: Die kurzreichweitigen Kräfte durch den vordersten Spitzenapex, im Idealfall das vorderste Spitzenatom, und die vdW-Kräfte durch die Geometrie des weiter entfernten Teiles der Spitze, man spricht auch vom „mesoskopischen“ Teil. Die kurzreichweitigen Kräfte bestimmen jedoch die Auflösung; man kann also *nicht* sagen, dass eine stumpfe Spitze schlechte Auflösung macht. Diese sorgt zwar für einen großen Hintergrund an vdW-Kräften zwischen Spitze und Probe, solange jedoch der Spitzenapex „günstig“ beschaffen ist, kann trotzdem gute, d.h. atomare oder molekulare Auflösung der Probenoberfläche erzielt werden.

2.2.3 Topographische Abbildung

Nach all diesen Vorüberlegungen bleibt noch zu zeigen, wie man jetzt tatsächlich Bilder aufnimmt. Neben der bei allen Rastersondenmethoden obligatorischen Soft- und Hardware zur Steuerung des Scan-Vorgangs sind dazu im wesentlichen zwei Regelkreise notwendig.

- Der erste Regelkreis steuert die Schwingung des Cantilevers und hält vor allem dessen Schwingungsamplitude konstant. Die Aufnahme von Bildern ist zwar prinzipiell auch ohne konstante Amplitude möglich; es sollte jedoch klar geworden sein, dass die Interpretation von Bildern, vor allem im Hinblick auf die beteiligten Kräfte, für schwankende Amplituden sehr kompliziert ist, da ja die eigentliche Messgröße, die Frequenzverschiebung Δf , wieder eine Funktion der Amplitude ist.
- Der zweite Regelkreis steuert den Abstand zwischen Spitze und Probe, so dass die Frequenzverschiebung Δf immer gleich ihrem Sollwert ist.

Abb. 2.8 zeigt das Zusammenspiel der beiden Regelkreise im sogenannten Selbstanregungsbetrieb. Man beachte, dass der Amplitudenregelkreis über das Anregungssignal, das nötig ist, um die Amplitude konstant zu halten, wichtige Informationen über dissipative Prozesse liefert. Eine gewisse Anregung ist auf Grund der Eigendämpfung des Cantilevers immer

nötig; die Energie, die von der Regelung zusätzlich bereitgestellt werden muss, gibt orts- aufgelöst Auskunft über nicht konservative Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe.

2.2.4 Dämpfung und Energiedissipation

Theorie der Energiedissipation

Wie genau diese nicht konservativen Prozesse, die zur Dämpfung der Cantilever-Schwingung führen, aussehen, hat der FM-AFM-Community längere Zeit Rätsel aufgegeben. Seit einigen Jahren hat sich jedoch die Theorie der „Adhäsionshysterese“ [20, 21] durchgesetzt

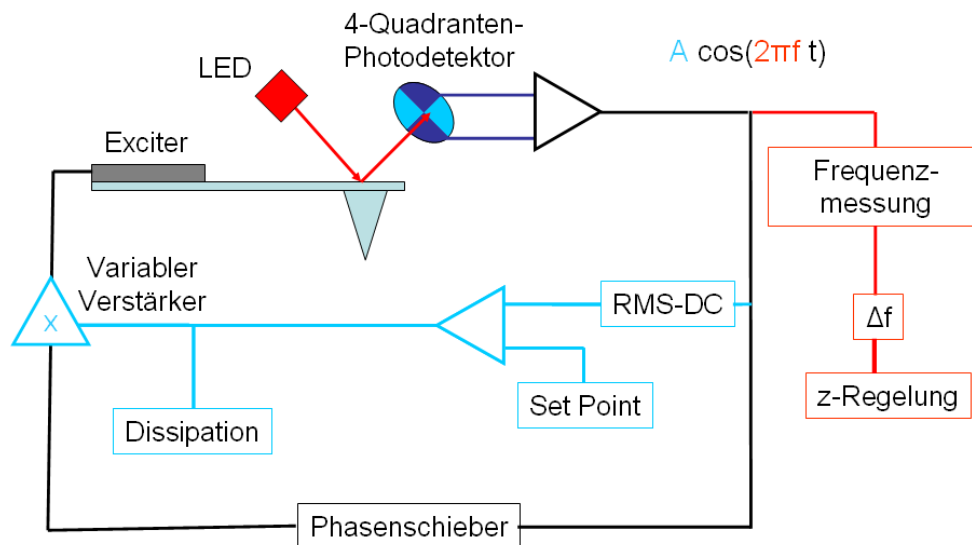


Abbildung 2.8: Skizze des Mess- und Regelvorgangs beim FM-AFM im Selbstanregungs- betrieb. Die Schwingung wird mit Hilfe eines Lichtzeigers gemessen und um -90° phasenverschoben auf den Anregungspiezo (Exciter) gegeben. Der Amplitudenregelkreis misst das RMS-Signal der aktuellen Amplitude und vergleicht mit dem Sollwert. Nun wird die über einen variablen Verstärker auf den Anregungspiezo gegebene Spannung so geregelt, dass die Amplitude stets konstant ist. Diese Anregungsspannung lässt sich mit der Energie verknüpfen, die durch Eigendämpfung des Cantilevers und nicht konservative Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe dissipiert wird. Daher wird dieses Signal auch als Dämpfungs- oder Dissipationssignal bezeichnet und kann wichtige Informationen zusätzlich zur Topographie liefern. Der Topographie-Regelkreis misst die aktuelle Frequenzverschiebung und hält während des Scans den Abstand zwischen Spitze und Probe so, dass stets der Sollwert vorliegt.

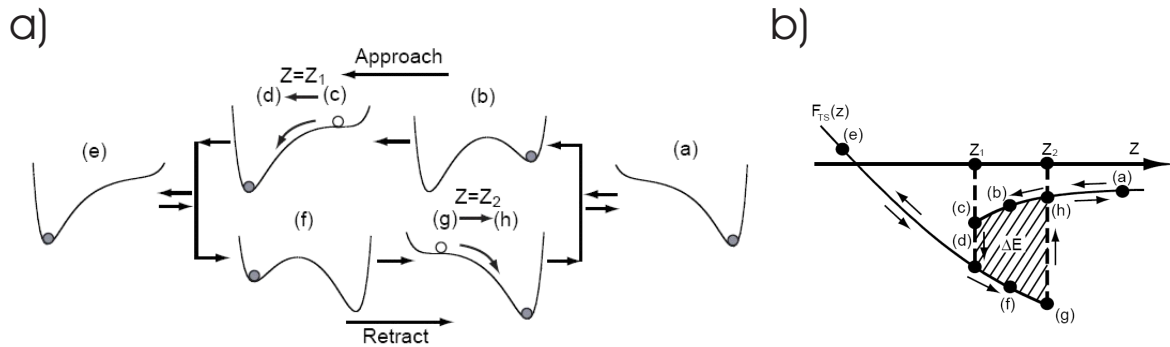


Abbildung 2.9: Vorstellung der Energiedissipation durch Hysterese, hier gezeigt für eine Temperatur von 0 K. (a) Energielandschaft des Systems Spitze-Probe, projiziert auf eine Reaktionskoordinate, beim Heranfahren (approach) und Zurückziehen (retract) der Spitze während eines Oszillationszyklus. Durch das Heranfahren verändert sich die Energielandschaft, und das System (markiert durch den grauen Punkt) relaxiert im Abstand $z = z_1$ in das neue Energieminimum. Auf dem Rückweg findet der Übergang in den alten Zustand erst bei $z = z_2$ statt. Das hat Konsequenzen für die Kraft zwischen Spitze und Probe, F_{ts} , wie in (b) gezeigt: Es ergibt sich eine Hysterese in der Kraft-Abstands-Kurve, die Fläche zwischen den Kurven (schraffiert) entspricht der dissipierten Energie ΔE . Die Abbildung stammt aus Ref. [20].

und konnte auch durch experimentelle Arbeiten mit theoretischer Unterstützung belegt werden.[22, 23] In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über diese Theorie gegeben werden.

Im Rahmen dieser Theorie werden Spitze und Probe als ein System betrachtet. Dieses System befindet sich, bis auf thermische Bewegung, die durch die Temperatur der Umgebung verursacht wird, in einem energetischen Minimum. Kommt nun während eines Oszillationszyklus' die Spitze der Probe nahe, so kann es sein, dass sich die Energielandschaft des Systems verändert. Andere Energieminima können auftreten, so dass das System in den neuen Zustand relaxiert. Alle atomaren Prozesse sind sehr viel schneller als die Bewegung des Cantilevers, so dass diese Relaxation, bezogen auf die Bewegung des Cantilevers, quasi instantan stattfindet. Abb. 2.9, entnommen aus der ersten Veröffentlichung zu diesem Modell von Sasaki und Tsukada[20], zeigt einen solchen Prozess, hier der Einfachheit halber für eine Temperatur von 0 K. Die instantane Relaxation in ein neues Minimum bewirkt einen Sprung in der Kraft zwischen Spitze und Probe, F_{ts} . Schwingt nun der Cantilever zurück, wird das System irgendwann wieder in den Ursprungszustand zurückkehren. Das passiert aber nicht unbedingt im selben Abstand, so dass sich in der Kraft F_{ts} eine *Hysterese* ergibt.

Die zwischen den Kraft-Abstandskurven eingeschlossene Fläche entspricht der Energie, die während eines Oszillationszyklus' dissipiert wird.

Diese Idee wurde einige Zeit später von Kantorovich und Trevethan aufgegriffen und verfeinert. Sie bezogen in ihre Berechnungen auch die Temperatur des Systems mit ein, die es ermöglicht, durch die thermische Aktivierung Energiebarrieren zu überwinden. Schließlich zeigten sie anhand einer atomistischen Simulation, dass der vorgeschlagene Prozess sinnvoll ist und dissipierte Energien in einer Größenordnung liefert, die den experimentell beobachteten entspricht. Dazu näherten sie eine Spitze aus MgO einer atomaren Stufe auf einer MgO(001)-Oberfläche an. Wie in Abb. 2.10(a) zu sehen, ergibt sich neben dem Ausgangszustand A, hier aufgetragen für die Position eines Atoms an der Stufenkante ein zweites Energieminimum, B. Teil (b) der Abbildung zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_A des Atoms an der Stufenkante im Zustand A aufgetragen gegen den Abstand der Spitze für zwei verschiedene Temperaturen. 2.10(c) zeigt die entsprechende Kraft zwischen Spitze und Probe. Man sieht, dass bei höheren Temperaturen die Barriere T zwischen den Zuständen A und B thermisch aktiviert überwunden werden kann, was zu einer kleineren Hysterese führt. Die interessante, weil experimentell noch unbewiesene Konsequenz aus diesem Modell lautet also: Je höher die Temperatur, desto geringer die dissipierte Energie!

Warum „Adhäsionshysterese“? Der Begriff der Adhäsionshysterese stammt aus der etwas anschaulicheren Vorstellung der dissipativen Prozesse. Das abstrakte Bild der Doppelmulde in der Potentialfläche ist zwar korrekt; intuitiver (und meist ebenso richtig) ist aber die Vorstellung einer kurzfristigen chemischen Bindung zwischen dem Spitzenapex und einem Atom in der Probe. Die Spitze „klebt“ im unteren Umkehrpunkt eines Oszillationszyklus' kurz an der Probe; beim Aufreißen dieser Bindung wird Energie dissipiert.

Experimentelle Bestimmung der dissipierten Energie

Betrachtet man einen frei, also weit weg von der Probe, schwingenden Cantilever mit Eigenfrequenz f_0 , Federkonstante k und Gütefaktor Q , so besitzt dieser z.B. durch interne Reibung im Silizium-Balken eine intrinsische Energiedissipation. Dieser intrinsische Energieverlust E_0 pro Oszillationszyklus ist für eine Schwingungsamplitude A gegeben durch[24]

$$E_0(A) = \frac{\pi k A^2}{Q}. \quad (2.16)$$

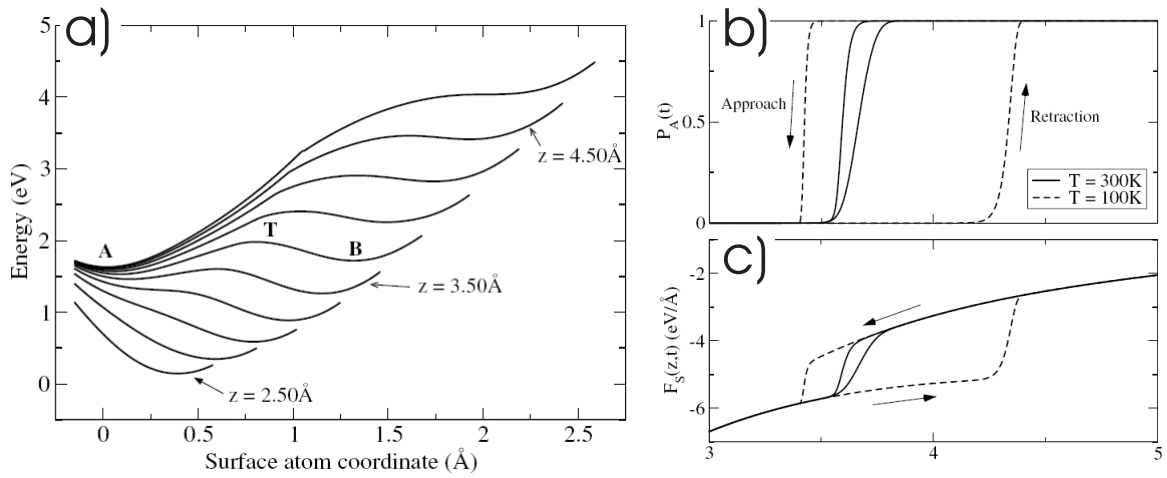


Abbildung 2.10: (a) Potentielle Energie eines Mg-Atoms an einer MgO-Stufenkante für verschiedene Abstände einer MgO-Spitze. Neben dem ursprünglichen Energieminimum im Zustand A ergibt sich ab einem bestimmten Spitzenabstand ein zweites Energieminimum bei B. (b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_A des Systems im Zustand A in Abhängigkeit vom Spitzenabstand, berechnet für zwei verschiedene Temperaturen. (c) Kraft auf die Spitze in Abhängigkeit vom Spitzenabstand. Die Hysteresis und damit die dissipierte Energie wird für höhere Temperaturen kleiner. Die Abbildung stammt aus Ref. [21].

Bringt man während der Messung die Spitze nahe an die Probe heran, so kann durch Prozesse, wie sie weiter oben beschrieben wurden, zusätzlich Energie dissipiert werden. Statt der weit weg von der Probe benötigten Anregungsamplitude $A_{\text{exc},0}$ benötigt man nun die größere Anregung A_{exc} , um die Schwingungsamplitude konstant zu halten. Benutzt man den Selbstanregungsmodus zur Amplitudenregelung, so ist die Phasenverschiebung zwischen Anregung und Schwingung stets -90° . In diesem Fall berechnet sich die zusätzlich dissipierte Energie zu

$$E_{ts} = E_0(A) \left[\frac{A_{\text{exc}}}{A_{\text{exc},0}} - \frac{f}{f_0} \right] \approx E_0(A) \left[\frac{A_{\text{exc}}}{A_{\text{exc},0}} - 1 \right] \quad (2.17)$$

Die Näherung gilt, falls $f \approx f_0$, was in den hier präsentierten Experimenten immer erfüllt ist: Es gilt $\Delta f \approx 1 - 10 \text{ Hz}$, $f_0 \approx 100 \text{ kHz}$. Wichtig zur quantitativen Bestimmung der dissipierten Energie ist also die möglichst genaue Kenntnis der experimentellen Parameter. Die Anregungsamplituden A_{exc} und $A_{\text{exc},0}$ werden während der Messung mit einem relativen Fehler von weniger als 1% aufgezeichnet, der Fehler ist also gering. Die Güte Q und

die Schwingungsamplitude A sind experimentell relativ leicht und mit guter Genauigkeit messbar. Einzig die Federkonstante k konnte in dieser Arbeit nicht direkt gemessen werden, wird aber für jeden Cantilever vom Hersteller angegeben. Diese Werte sind aber leider mit einem relativen Fehler von 30% behaftet, alle Angaben für dissipierte Energien in dieser Arbeit weisen also diesen Fehler auf.

2.2.5 Spektroskopie

Neben der üblichen Messmethode, durch Rastern der Probe ein topographisches Abbild der Probenoberfläche zu erzeugen, gibt es die Möglichkeit, punktuell sehr genaue Informationen über die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu sammeln: durch sogenannte Kraft-Spektroskopie. Hierzu wird an einem Punkt (x, y) über der Probenoberfläche die z -Regelung angehalten und eine Spannungsrampe auf den z -Piezo gegeben. Die oszillierende Spitze fährt also auf die Oberfläche zu. Währenddessen wird die sich einstellende Frequenzverschiebung als Funktion des Abstandes z gemessen.

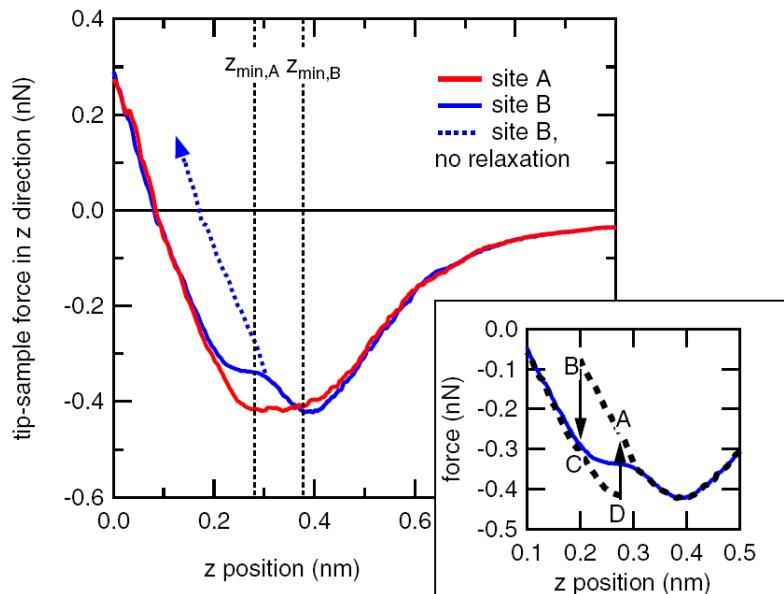


Abbildung 2.11: Aus $\Delta f(z)$ -Daten berechnete Kraft zwischen Spitze und Probe, $F_{ts}(z)$. Die Schulter in der blauen Kurve weist auf einen dissipativen Prozess hin, das System wechselt zwischen zwei unterschiedlichen Konfigurationen mit unterschiedlicher Kraft-Abstands-Funktionalität, wie im Inset gezeigt. Gäbe es die Konfigurationsänderung nicht, würde die Kraft weiter der gestrichelten Linie folgen. Die Abbildung stammt aus Ref. [25].

Wie im Abschnitt 2.2.1 erläutert, ist die Funktion $\Delta f(z)$ durch die Kraft zwischen Spitze und Probe, F_{ts} bestimmt. Dieser funktionale Zusammenhang ist invertierbar,[26, 27, 28] so dass sich diese Kraft $F_{ts}(z)$ und damit auch das Potential $V_{ts}(z)$ zurückrechnen lässt. Neuere Messungen, allerdings meist bei tiefen Temperaturen, nehmen entlang einer Linie [29, 25] oder in einem ganzen Bereich der Probenoberfläche Spektren auf und können so die komplette dreidimensionale Potentialinformation $V_{ts}(x, y, z)$ rekonstruieren.

Abb. 2.11 zeigt einen weiteren interessanten Aspekt der Spektroskopie: In den zurückgerechneten $F(z)$ -Kurven (und natürlich auch schon in den gemessenen $\Delta f(z)$ -Kurven) lassen sich dissipative Prozesse identifizieren. Diese führen zu einer Schulter in den Kurven, nach einer Änderung der Konfiguration des Spitze-Probe-Systems ändert sich die Kraft. Bei $T = 0$ würde dies zu einer Unstetigkeit führen, für $T > 0$ wird diese Unstetigkeit zu einer Schulter in der Kurve abgemildert.

2.3 Substrate

2.3.1 Alkalihalogenide

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Wachstums organischer Moleküle auf nichtleitenden Substraten. Hier wurden zunächst die einfachst denkbaren Prototypen gewählt, Ionenkristalle, die sich sowohl durch einfache Oberflächenpräparation durch simples Spalten im UHV wie auch durch gute Beherrschbarkeit mit der Messmethode FM-AFM auszeichnen. Speziell wurden in den hier beschriebenen Experimenten Alkalihalogenid-Oberflächen verwendet. Alle Alkalihalogenide haben eine kubisch-flächenzentrierte (fcc⁶) Gitterstruktur, die Basis des jeweiligen Gitters besteht aus einem Alkali⁺- und einem Halogen⁻-Ion. Sie sind im allgemeinen leicht spaltbar entlang der (001)-Ebenen, die (001)-Oberflächen sind daher leicht zu präparieren.

Kaliumbromid(001) besteht, wie der Name schon sagt, aus Kalium- und Bromionen (K^+ und Br^-). Die Gitterkonstante des fcc-Gitters beträgt 658 pm. Entsprechend beträgt die Stufenhöhe auf der (001)-Oberfläche 329 pm. Dieses Substrat war eines der ersten

⁶engl. face centered cubic

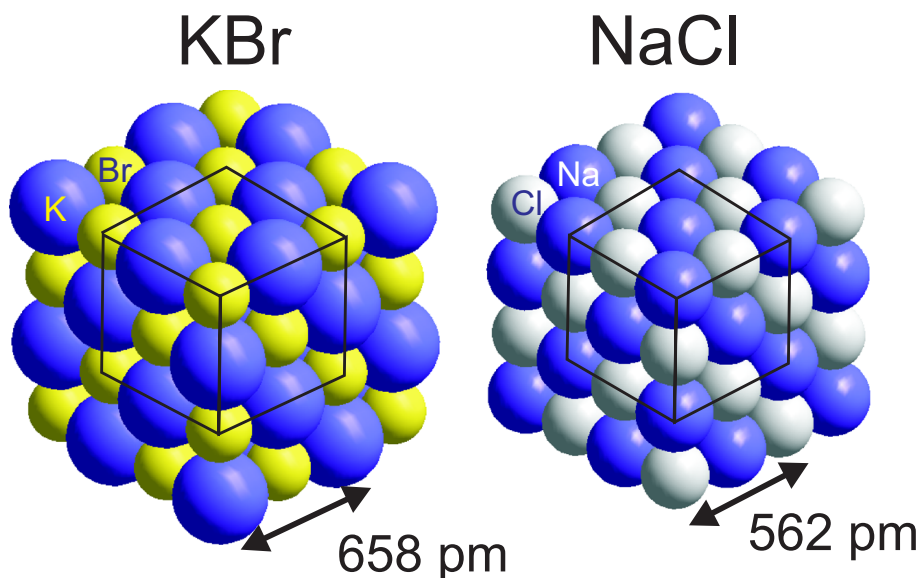


Abbildung 2.12: Bilder der in dieser Arbeit verwendeten Alkalihalogenide Kaliumbromid und Natriumchlorid. Die fcc-Einheitszelle ist jeweils markiert, KBr hat mit 658 pm eine etwas größere Gitterkonstante als NaCl mit 562 pm.

ausgiebig mit dem FM-AFM untersuchten.[30]

Natriumchlorid(001) ist sicherlich das bekannteste Alkalihalogenid, und zwar unter seinem haushaltsüblichen Namen Kochsalz. Seine Gitterkonstante beträgt 562 pm, die Stufenhöhe der (001)-Oberfläche entsprechend 281 pm. Diese Oberfläche stellt ebenfalls ein beliebtes Modellsubstrat dar.[25] Abb. 2.12 zeigt beide Kristallstrukturen.

2.3.2 Silber(111)

Zur Untersuchung von Schaltprozessen auf molekularer Skala bot es sich an, ein Substrat zu wählen, auf dem das untersuchte Molekül stabil bindet. Da sich gezeigt hat (soviel kann hier schon verraten werden), dass zumindest die hier untersuchten Moleküle auf Isolatoren nur schwach gebunden sind, wurde für diese Untersuchungen auf ein Metallsubstrat, Ag(111), zurückgegriffen, das, wie aus anderen Arbeiten bekannt, eine wesentlich stärkere Bindung aufweist. Silber hat ebenfalls eine fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von 409 pm. Entsprechend beträgt die Stufenhöhe auf der Ag(111)-Oberfläche 236 pm.

2.4 Moleküle

2.4.1 PTCDA

Das Molekül 3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA, siehe Abb. 2.13) mit der Summenformel $C_{24}H_8O_6$ ist ein roter Farbstoff (industriell bekannt als PIGMENT RED 224) mit einer Masse von 392,3 amu; es ist als Modellsystem für organische Halbleiter äußerst beliebt. PTCDA tritt in zwei kristallinen Modifikationen auf, α - und β -PTCDA (siehe Abb. 2.14), innerhalb der (102)-Ebene dieser Kristalle liegen die Moleküle flach. Das Molekül selbst besitzt D_{2h} -Symmetrie. Die Kristalldaten finden sich in Tab. 2.1.

Bringt man PTCDA auf ein Substrat auf, so ordnen sich die Moleküle meist flach in einer der (102)-Kistallebene ähnlichen Struktur an. Die Wechselwirkung zwischen den PTCDA-Molekülen in der (102)-Ebene ist im Wesentlichen durch die Elektrostatik bestimmt: PTCDA besitzt innerhalb des Moleküls eine anisotrope Ladungsverteilung, die Elektronegativität der Sauerstoff-Atome bewirkt einen Überschuss negativer Ladung an den kurzen Seiten des Moleküls und zu entsprechend mehr positiver Ladung in der Mitte. Dies führt in der Mehrzahl aller Fälle zur Anordnung der Moleküle in einem Fischgrät-Muster, im Englischen (und

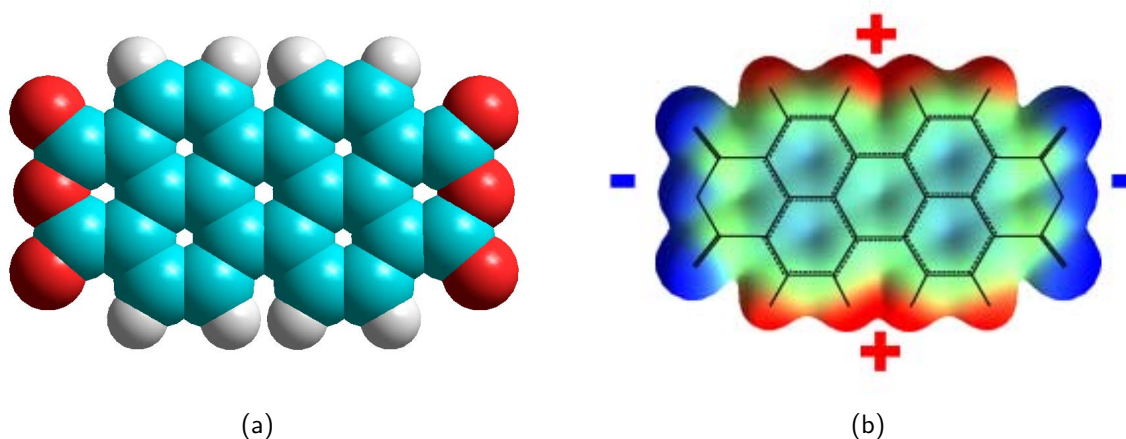


Abbildung 2.13: (a) 3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid, $C_{24}H_8O_6$ (Kalottenmodell). Die gesamte Ausdehnung des Moleküls (vdW-Radien) beträgt $0,92 \times 1,42 \text{ nm}^2$. (b) zeigt die Ladungsverteilung auf dem Molekül: Die hohe Elektronegativität der O-Atome außen sorgt dafür, dass sich Ladung aus dem Perylenkern zum Rand verschiebt, was zu einem Überschuss negativer Ladung (blau) führt. An den H-Atomen überwiegt dann positive Ladung (rot).

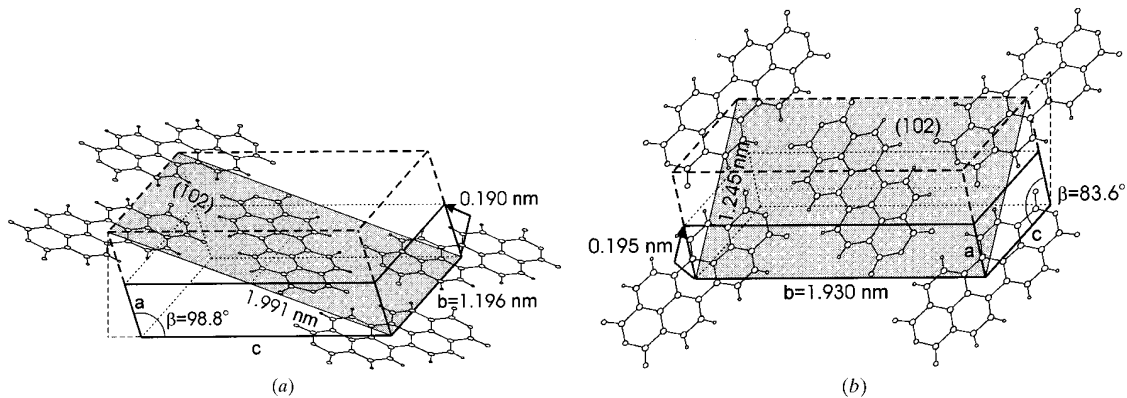


Abbildung 2.14: Kristallstrukturen von PTCDA (aus [31]): (a) α - und (b) β - Modifikation. In beiden Modifikationen liegen die Moleküle flach in der (102)-Ebene.

	α -Phase	β -Phase
a [nm]	0,374	0,378
b [nm]	1,196	1,930
c [nm]	1,734	1,077
β [°]	98,8	83,6
a* der (102)-Ebene [nm]	1,196	1,930
b* der (102)-Ebene [nm]	1,991	1,245
Abstand zweier (102)-Ebenen [nm]	0,322	0,325
Versatz zweier (102)-Ebenen [nm]	0,190	0,195

Tabelle 2.1: Daten für kristallines PTCDA in α - und β - Modifikation. Alle Angaben stammen aus [32].

daher auch im englisch geprägten Wissenschaftsdeutsch) meist als *herringbone* bezeichnet.

Die Wechselwirkung zu (leitenden) Substraten ist meist eine chemische Bindung, die durch den Überlapp des delokalisierten π -Elektronensystems mit elektronischen Zuständen des Substrates zustande kommt. Dieser Bindungsmechanismus bestimmt im Festkörper bzw. für mehrere Lagen PTCDA auf einem Substrat die Wechselwirkung senkrecht zur (102)-Ebene.

Arbeiten an PTCDA

In unserer Arbeitsgruppe ist es gelungen, das Wachstum auf einer Isolator-Oberfläche, KBr(001), mit Hilfe dynamischer Rasterkraftmikroskopie zu untersuchen[33]; weitere ex-

perimentelle Arbeiten und theoretische Überlegungen[34] zu diesem System sind ebenfalls Teil dieser Arbeit, siehe Kap. 4.

Das System PTCDA auf Ag(111) ist wohl eines der experimentell und theoretisch am meisten untersuchten.[35, 36, 37, 38, 39] Aufgrund der zahlreichen experimentellen und theoretischen Vorarbeiten schien dieses System gut geeignet, um hier Untersuchungen zu Schaltprozessen an den funktionellen Gruppen von PTCDA-Molekülen durchzuführen. Mit diesen experimentellen Arbeiten beschäftigt sich Kapitel 7.

PTCDA ist natürlich nicht nur deshalb ein viel untersuchtes Forschungsobjekt, weil es so schön auf allen Oberflächen wächst: Abseits dieser Grundlagenforschung wird das Molekül auch für OLED's (PTCDA hat eine Bandlücke von 2.2 eV und leuchtet daher grün) und organische Solarzellen verwendet; eine gute Übersicht gibt der Review-Artikel von Forrest[40]. Einige Prototypen für organische Leuchtdioden verwenden aktive Schichten aus PTCDA (vgl. [41, 42]). Das Wachstum dicker Schichten von PTCDA ist jedoch, wie für viele andere organische Moleküle auch, nicht gut verstanden. Als Beitrag hierzu ist das theoretische Kapitel 5 zu sehen, hier werden wichtige Wachstumsparameter, die Diffusions- und die Stufenkantenbarriere in einem Modell berechnet.[43]

2.4.2 DiMe-PTCDI

Das Molekül N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (DiMe-PTCDI) ist gewissermaßen ein etwas größerer und weniger polarer Bruder des PTCDA. Von diesem unterscheidet es sich dadurch, dass die jeweiligen Anhydrid-Sauerstoffe an den kurzen Seiten des Moleküls durch Stickstoff-Atome ersetzt sind, an deren noch freier Bindung sich jeweils eine Methylgruppe befindet (siehe Abb. 2.15). Entsprechend beträgt die atomare Masse 418 amu.

DiMe-PTCDI besitzt daher keine so ausgeprägte elektrostatische Polarität wie PTCDA, was auch die kristalline Struktur bzw. die Ordnung auf Oberflächen beeinflusst: Die Struktur ist zwar der von PTCDA sehr ähnlich (siehe Tabelle 2.2), die herringbone-Struktur der Moleküle in der (102)-Ebene ist aber weniger ausgeprägt als für das PTCDA, bei dem die beiden Moleküle der Einheitszelle fast senkrecht zueinander angeordnet sind.

Arbeiten an DiMe-PTCDI

DiMe-PTCDI ist als Modellsystem nicht ganz so stark verbreitet wie PTCDA; auf Grund der weniger starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist die Ordnung

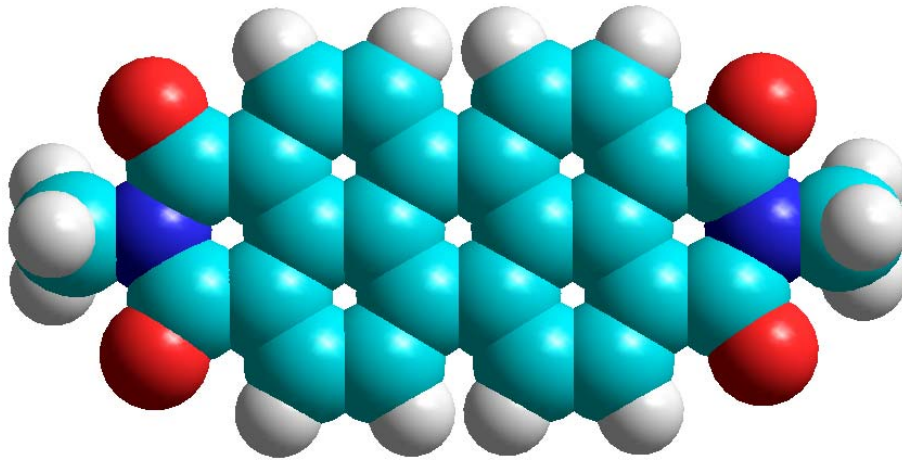


Abbildung 2.15: N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) $C_{24}H_8O_4 N_2 2CH_3$ (Kallottenmodell). Das Molekül ist etwas größer als das ähnlich aufgebaute PTCDA, $0,92 \times 1,76 \text{ nm}^2$, die Polarität ist etwas geringer.

a [nm]	0,387
b [nm]	1,558
c [nm]	1,460
$\beta [^\circ]$	97,65
Abstand zweier (102)-Ebenen [nm]	0,321

Tabelle 2.2: Daten für kristallines DiMe-PTCDI.[44]

auf Substraten weniger langreichweitig, und es treten unter Umständen Domänen auf, die unterschiedliche molekulare Strukturen aufweisen, z.B. auf Cu(111)-Oberflächen[45]. Weitere experimentelle Arbeiten gibt es auf Cu(100)[46] und Ag-Oberflächen.[47] Besonders interessant ist DiMe-PTCDI für Photolumineszenz-Experimente,[48, 49] da es hier eine höhere Ausbeute als PTCDA zeigt.

2.5 Empirische Potentiale

2.5.1 Berechnung der Energie physikalischer Systeme

Die Berechnung der Physik komplexer Systeme birgt generell ein Problem. Die Schrödinger-Gleichung, deren Lösung eine vollständige Beschreibung des gesamten Systems enthielte, lässt sich zwar meist noch angeben, ihre analytische Lösung ist aber nur für kleinste Systeme (H-Atom, H_2^+ -Molekulation) möglich. Es gibt jedoch approximative Verfahren, Lösungen auch für größere Systeme zu bestimmen – genannt sei hier das Hartree-Fock-Verfahren (siehe z.B. [50]), das die exakte Schrödinger-Gleichung in ein System gekoppelter Integro-Differentialgleichungen übersetzt, die sich iterativ selbstkonsistent lösen lassen.

Eine weitere Methode zur Berechnung der Energie größerer Systeme ist die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT, für Details siehe [51]). Die fundamentale Idee dieses Verfahrens: Die Energie eines Systems ist vollständig bestimmt durch die Elektronendichte im Grundzustand. Ausgehend von diesem Prinzip lassen sich Gleichungen finden (die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen), deren selbstkonsistente Lösung im Prinzip alle Informationen über das System enthält.

Der Nachteil dieser *ab initio*-Verfahren: Bei N Atomen im System wächst die Anzahl der zu berechnenden Integrale wie N^4 . Was also für kleinere Moleküle noch gut funktioniert, erfordert bei größeren Farbstoff-Molekülen mit 30 und mehr Atomen Rechenleistungen, die mit einem handelsüblichen PC nicht zu erreichen sind. Damit hat man dann jedoch auch nur die intramolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt. Betrachtet man nun nicht nur ein einzelnes Molekül, sondern zusätzlich die Wechselwirkung mit seiner Umgebung, beispielsweise mit einem Substrat, sowie mit vielen anderen Molekülen, die gleichzeitig untereinander und mit dem Substrat wechselwirken, so kann man sich leicht vorstellen, dass hier tiefgreifende Näherungen nötig sind, um überhaupt in endlicher Zeit etwas berechnen zu können.

Semiempirische Methoden

Die erste Stufe der Vereinfachung bilden hier die sogenannten semiempirischen Methoden: Hier wird zwar auch mit Wellenfunktionen, also quantenmechanisch, gerechnet. Anders als bei *ab initio*-Rechnungen werden jedoch die Zweielektronen-Austauschintegrale hier nicht berechnet, sondern vernachlässigt oder parametrisiert. Die Austauschintegrale heißen auf Englisch „differential overlap“, weshalb sich im Namen aller dieser Methoden häufig die drei

Buchstaben NDO finden: „Neglection of Differential Overlap“.

Die semiempirischen Methoden bieten die zeitsparendste Möglichkeit, die interne Konfiguration größerer Moleküle zu berechnen und Information über Molekülorbitale mitzunehmen. Für Berechnungen von Wechselwirkungen zwischen mehreren Molekülen oder zwischen Molekülen und einem Substrat sind auch sie wegen des großen Zeitaufwandes nicht zu gebrauchen.

2.5.2 Paarpotentiale

Der gebräuchlichste Weg, das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Molekülen zu beschreiben, ist die *Atom-Atom-Potential-Näherung*. Die intermolekulare Wechselwirkung wird hier aufgeteilt in eine Wechselwirkung der einzelnen Atome jedes Moleküls. Das gesamte Wechselwirkungspotential zweier Moleküle (1) und (2) lässt sich also schreiben als

$$V_{Mol,Mol} = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} V_{Atom,Atom}(r_i^{(1)} - r_j^{(2)}) \quad (2.18)$$

Hier bezeichnen n_1 und n_2 die Anzahl der Atome in Molekül 1 bzw. 2; $V_{Atom,Atom}$ ist eine noch näher zu bestimmende Funktion, die die potentielle Energie zwischen zwei Atomen beschreibt (*Paarpotential*).

van der Waals-Wechselwirkung und Lennard-Jones-Potential

Einen wichtigen Beitrag zur Wechselwirkung zwischen zwei nicht gebundenen Atomen liefern die sogenannten van der Waals (vdW)-Kräfte: Diese kommen dadurch zu Stande, dass sich in benachbarten Atomen durch Fluktuationen der Elektronendichteverteilung temporäre Dipole ausbilden. Diese Dipole wechselwirken miteinander, was zu einem attraktiven Potential führt ($\sim 1/r^6$ für zwei Atome im Abstand r).

Neben dieser attraktiven Wechselwirkung gibt es für kleine Abstände auch repulsive Kräfte, z.B. durch Pauli-Abstoßung. Die gebräuchlichste Art, den repulsiven Teil des Potentials zu modellieren, ist die Addition eines kurzreichweitigen abstoßenden Terms $\sim 1/r^{12}$, die resultierenden empirischen Potentiale nennt man 12-6-Potentiale oder (nach John E. Lennard-Jones (1929)) Lennard-Jones (LJ)-Potentiale. Also:

$$V_{LJ}(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (2.19)$$

Die Parameter C_6 und C_{12} hängen von der Polarisierbarkeit der beteiligten Atome ab.

Eine alternative Notation ist die sogenannte r^* - ϵ -Schreibweise:

$$V_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] \quad (2.20)$$

Diese Parameter sind recht intuitiv: Für zwei gleichartige Atome gibt r^* den Gleichgewichtsabstand an, ϵ die minimale potentielle Energie (siehe Abb. 2.16).

Die Kunst im Umgang mit LJ-Potentialen besteht in der Wahl der richtigen Parameter. Die LJ-Näherung funktioniert dann besonders gut, wenn die Wechselwirkung zwischen den Atomen tatsächlich im Wesentlichen durch vdW-Kräfte bestimmt sind; dies gilt jedoch nur für Edelgase bei tiefen Temperaturen. Glücklicherweise beschäftigt sich die Computational-Chemistry-Community seit Langem damit, für alle möglichen Elemente „gute“ LJ-Parameter zu finden, sowie Kombinationsregeln, die die Wechselwirkung zwischen

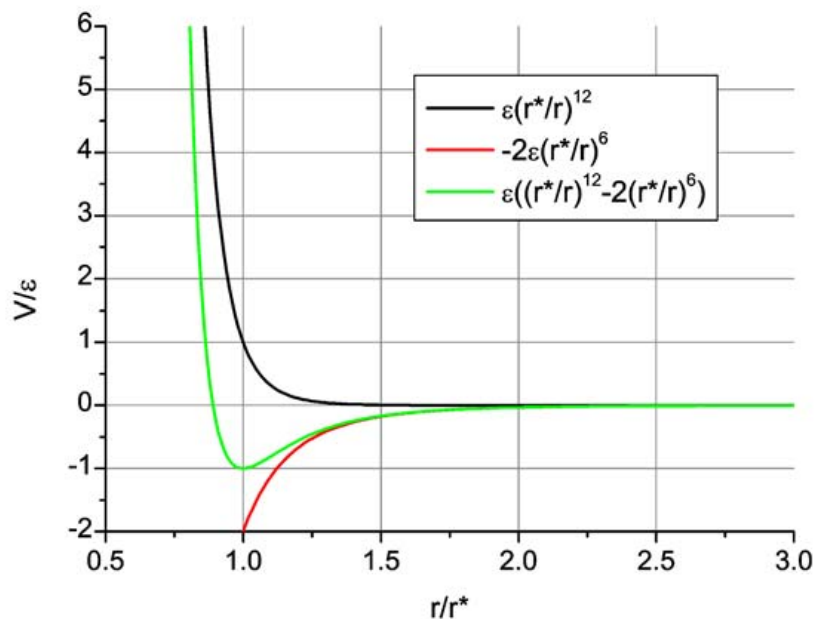


Abbildung 2.16: Die einzelnen Beiträge zum Lennard-Jones-Potential: Attraktiver (Dipol-Wechselwirkung) und repulsiver (Pauli-Prinzip) Anteil addieren sich zum Lennard-Jones-Potential mit einem Minimum der Tiefe ϵ für $r=r^*$.

verschiedenartigen Atomen realitätsnah modellieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden in der Regel die LJ-Parameter des AMBER⁷-Kraftfeldes[52, 53, 54] benutzt. AMBER benutzt ein LJ-Potential, die Energie ist gegeben durch

$$V_{LJ}^{AMBER} = \sum_{i,j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]; \quad (2.21)$$

i und j bezeichnen alle Paare von Atomen im Abstand R_{ij} , die für die Berechnungen der jeweiligen potentiellen Energie relevant sind. Es könnten also z.B. mit i alle Atome eines Moleküls und mit j alle Substratome durchgezählt werden. A_{ij} und B_{ij} ergeben sich aus den Parametern r^* und ϵ , die AMBER für jeden Atomtyp⁸ angibt (siehe Tabelle 2.3). Die Kombinationsregeln sind

$$A_{ij} = \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^{12} \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.22)$$

$$B_{ij} = 2 \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^6 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.23)$$

d.h. es wird das arithmetische Mittel der Gleichgewichtsabstände sowie das geometrische Mittel der Minimalenergien gebildet.

Noch ein Wort zu den Einheiten: In dieser Arbeit werden für Längenangaben meist die SI-Einheit Meter (m) (bzw. nm oder pm) verwendet sowie die bei Physikern üblichen Elektronenvolt (eV) für Energien. Die Software, mit der die in dieser Arbeit behandelten Rechnungen ausgeführt wurden, rechnet mit der Längenangabe Ångström (Å) und der Energieeinheit kcal/mol. Daher schien es an einigen Stellen sinnvoll, diese Einheiten beizubehalten. Die Umrechnung ist wie folgt:

- $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$
- $1 \text{ kcal/mol} = 0,0433 \text{ eV} = 43,3 \text{ meV}$

⁷AMBER steht für „Assisted Model Building and Energy Refinement“

⁸AMBER unterscheidet die Atome innerhalb eines Moleküls nicht nur nach Elementen, sondern auch nach Bindungspartnern; jedem Atom wird ein *Atomtyp* zugewiesen.

Tabelle 2.3: r^* - ϵ -Parameter des AMBER-Kraftfeldes für in dieser Arbeit behandelte Systeme. Die Atomtypen C und CA haben dieselben LJ-Parameter.

Atom	AMBER Atomtyp	r^* [Å]	ϵ [kcal/mol]
C	C/CA	1,85	0,12
N	NA	1,75	0,16
H	H	1,00	0,02
Si	SI	2,135	0,27555
K	K	2,658	0,000328
Br	Br	2,22	0,32
Na	Na	1,868	0,00277
Cl	Cl	1,948	0,265

2.5.3 Elektrostatische Wechselwirkung

Neben den vdW-Kräften, die auf induzierten Dipolen beruhen, können bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen Molekülen auch Coulombkräfte (mit längerer Reichweite als vdW-Kräfte) eine Rolle spielen, falls die Ladung auf dem Molekül nicht homogen verteilt ist. Das ist recht häufig der Fall, da es wegen der unterschiedlichen Elektronegativität der verschiedenen Elemente häufig polare Bindungen gibt, die (je nach Symmetrie) für ein permanentes Dipol-, Quadrupol- oder auch höheres Multipolmoment des Moleküls sorgen können.

Der gebräuchlichste Weg zur Modellierung der inhomogenen Ladungsverteilung sind die *Partialladungen* q_i , die an den Positionen der Atome des Moleküls „angebracht“ werden. Mit dieser Näherung kann man auch weiterhin im Bild der Atom-Atom-Paarpotentiale bleiben und die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle (1) und (2) beschreiben als

$$V_{Coul.}^{MM} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} \frac{q_i^{(1)} q_j^{(2)}}{r_{ij}} \quad (2.24)$$

Man beachte die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_r ; diese muss in einer Molekülschicht natürlich nicht 1 sein!

2.5.4 HYPERCHEM

Hyperchem, kommerziell erhältlich von der Firma Hypercube, ist ein umfangreiches Software-Paket, das so ziemlich alle Werkzeuge enthält, die man zur Berechnung von Molekülen benötigt. Es stellt zahlreiche Verfahren zur Optimierung der Struktur von Molekülen zur Verfügung, sowohl quantenmechanische (*ab initio* und DFT) als auch semiempirische Methoden und empirische molekulare Kraftfeld-Verfahren. Molekülorbitale können ebenso berechnet und dargestellt werden wie Rotations- und Schwingungsspektren oder NMR-Spektren. Ein Plug-In erleichtert die Erstellung von Kristallstrukturen.

Besonders praktisch ist, dass das Programm über eine *Skriptsprache*, die sich auch in den meisten üblichen Programmiersprachen ansprechen lässt, ferngesteuert werden kann. So lassen sich zum Beispiel Energieberechnungen für verschiedene Positionen eines Moleküls gezielt steuern und tabellieren. Eine weiteres schönes Feature: Partialladungen, wie sie für Berechnung von Coulomb-Wechselwirkungen mit Hilfe von Paarpotentialen unerlässlich sind, lassen sich mit Hilfe von in Hyperchem implementierten Algorithmen berechnen.

Datenstrukturen: *.hin-Dateien

Hyperchem speichert die Molekül Daten in einem verhältnismäßig leicht zu durchschauenden Dateiformat, *.hin. In dieser Datei sind alle relevanten Informationen festgehalten, wie z.B. welche Atome in einem Molekül zusammengehören, Atomkoordinaten und Partialladungen, Bindungen zu anderen Atomen, und Art der jeweiligen Bindung. Als Beispiel diene hier die Datei H2O.hin, die Informationen über ein Wassermolekül enthält.

H2O.hin

```
forcefield mm+
sys 0 0 1
view 40 1 40 15 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 -40
seed 0
mol 1
atom 1 - H ** - 0.1793708 -1.161533 0.6675001 -3.325492e-014 1 2s
atom 2 - O ** - -0.3586926 -0.5757695 -0.08163789 2.105716e-014 2 3s 1s
atom 3 - H ** - 0.179322 -1.111437 -0.8673748 1.219776e-014 1 2s
endmol 1
```

Die Informationen für Atom 1 finden sich noch einmal aufgeschlüsselt in Tab. 2.4. Durch den relativ einfachen Aufbau der Dateien ist es möglich, *.hin-files manuell selbst zu erstellen und die so erzeugten Moleküle in Hyperchem darzustellen und zu bearbeiten.

Tabelle 2.4: Entschlüsselung der Daten zu Atom 1 der Hyperchem-Datei H2O.hin. Der Dateiheader enthält Informationen über das zuletzt verwendete Molekular-Kraftfeld (MM+) sowie über die Lage des Moleküls auf dem Screen und den Blickwinkel des Betrachters.

H	Element (Wasserstoff)
**	Atomtyp (im Moment leer)
-	nicht markiert, sonst stünde hier 's'
0.1793708	Partialladung
-1.161533	x-Koordinate [Å]
0.6675001	y-Koordinate [Å]
-3.325492e-014	z-Koordinate [Å]
1	eine Bindung
2	zu Atom 2
s	und zwar eine Einfachbindung (<i>single bond</i>)

2.5.5 POWERGRID

Powergrid, eine von Stefan Mannsfeld im Rahmen seiner Dissertation an der TU Dresden erstellte Software, erleichtert speziell die bequeme Berechnung der Energie von Molekülen und Molekülschichten mit empirischen Potentialen und auf Grund elektrostatischer Wechselwirkung. In diesem speziellen Punkt ist die Handhabung von Hyperchem etwas mühsam. Die Software verwendet jedoch dasselbe *.hin-Format zur Speicherung der Daten von Molekülen und Substraten. In der vorliegenden Arbeit sind alle Berechnungen von Energien von Molekülen untereinander bzw. zwischen Molekülen und einem Substrat mit Hilfe von Powergrid vorgenommen worden. Die Software bietet insbesondere ein spezielles Tool zur besonders effizienten Energieberechnung und -Optimierung: Die GRID-Technik.

Die GRID-Technik

Selbst mit den im vorigen Abschnitt vorgestellten Vereinfachungen (Paarpotentiale statt quantenmechanischer Verfahren) wäre die Berechnung der Energie großer Moleküldomänen

auf kristallinen Oberflächen immer noch äußerst zeitaufwendig. Die hier vorgestellte GRID-Technik[55, 56, 57] erlaubt unter gewissen Voraussetzungen eine Reduzierung des Problems: Statt die Energie für Hunderte oder Tausende von Molekülen einer Lage jedesmal neu zu berechnen, werden zunächst für die Molekül-Substrat- und die Molekül-Molekül-Wechselwirkung zwei Rasterdateien erstellt, aus denen dann die entsprechenden Werte für eine Moleküllage (z.B. im Verlauf einer Optimierung) nur noch ausgelesen werden müssen. Die Voraussetzungen sind:

- Die Moleküllage besteht nur aus einer Sorte von Molekülen.
- Die Orientierung eines Moleküls zum Substrat ist durch die Angabe *eines* Azimutwinkels vollständig beschrieben. Diese Voraussetzung ist insbesondere dann erfüllt, wenn das Molekül planar ist und flach auf der Oberfläche liegt.
- Der Abstand der Moleküle zur Oberfläche ist entweder konstant, oder die Unterschiede sind so gering, dass der Unterschied in der Höhe keinen Einfluss auf die Wechselwirkung der Moleküle untereinander hat.
- Das kristalline Substrat ist starr, d.h. die Adsorption der Moleküle hat keinen Einfluss auf das Substratgitter. Diese Annahme ist sicherlich nicht für alle Systeme organischer Epitaxie erfüllt (z.B. gilt sie nicht für die Adsorption von PTCDA auf Cu(110)[58]), in den meisten Fällen kann man sie jedoch als gegeben ansehen.
- Das Molekül ist starr, d.h. die internen Freiheitsgrade des Moleküls werden vernachlässigt.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die gesamte potentielle Energie einer Moleküllage V_{tot} in zwei Beiträge aufspalten: das Molekül-Molekül-Potential $V_{MM,tot}$ und das Molekül-Substrat-Potential $V_{MS,tot}$.

$$V_{tot} = V_{MM,tot} + V_{MS,tot} \quad (2.25)$$

Jeder dieser beiden Summanden lässt sich wiederum als Summe über alle Beiträge der einzelnen Moleküle V_{MS}^u beziehungsweise der Beiträge aller Molekülpaare V_{MM}^{kl} schreiben. Jeder dieser Beiträge hängt dann nur noch von einer sehr reduzierten Anzahl von Variablen ab, nämlich von genau dreien.

Das Molekül-Substrat-Potential

Das Molekül-Substrat-Potential V_{MS}^u lässt sich als Funktion dreier Parameter eindeutig angeben:

- Die Position auf dem Substratgitter \mathbf{R}_u . Diese Position lässt sich schreiben als Linearkombination der Substrat-Einheitsvektoren:

$$\mathbf{R}_u = c_1^u \mathbf{s}_1 + c_2^u \mathbf{s}_2 \quad (2.26)$$

Die Periodizität dieses Gitters erlaubt es, nur die *reduzierte Position* \mathbf{R}'_u des Moleküls innerhalb der Einheitszelle, über der es sich befindet (grau unterlegt in Abb. 2.17), zu

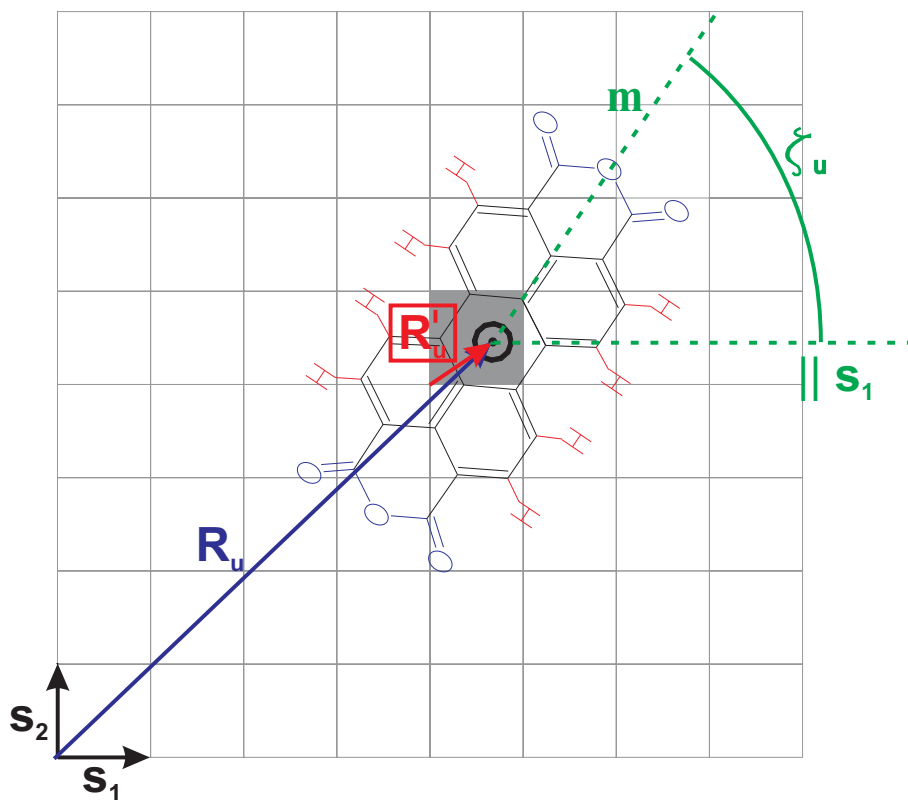


Abbildung 2.17: Skizze zur Verdeutlichung der reduzierten Koordinaten bei der Berechnung von V_{MS} mit Hilfe der GRID-Technik. Das Substratgitter ist bestimmt durch die Einheitsvektoren \mathbf{s}_1 und \mathbf{s}_2 . V_{MS} eines Moleküls am Ort \mathbf{R}_u ist nun eindeutig bestimmt durch seine auf die Einheitszelle reduzierte Position \mathbf{R}'_u und den Azimutwinkel ζ_u .

betrachten. Diese Position lässt sich parametrisieren durch zwei Substrat-Einheitszell-Koordinaten:

$$\mathbf{R}'_u = c_1^{u*} \mathbf{s}_1 + c_2^{u*} \mathbf{s}_2 \quad (2.27)$$

mit

$$c_i^{u*} = c_i^u - \lfloor c_i^u \rfloor, i = 1, 2 \quad (2.28)$$

$\lfloor x \rfloor$ bezeichnet die Bodenfunktion, die als Funktionswert den ganzzahligen Anteil von x angibt. Beispiel: $\lfloor 5,3 \rfloor = 5$.

- Den Azimuthwinkel ζ_u . Dieser definiert sich wie folgt: Für eine geeignete Molekülachse \mathbf{m} ist $\zeta_u = \angle(\mathbf{m}, \mathbf{s}_1)$.
- Beachte: Die Höhe z_u über dem Substrat wäre ein vierter Parameter! Für Moleküle an verschiedenen Adsorptionsplätzen sollte auch die Höhe unterschiedlich sein! Man kann jedoch annehmen, dass jedes Molekül seine optimale Höhe z_u^{opt} findet, und diese ist wieder eine eindeutige Funktion der drei übrigen Parameter: $z_u^{opt} = z_u^{opt}(c_1^{u*}, c_2^{u*}, \zeta_u)$. Da per Voraussetzung auch ausgeschlossen ist, dass kleine Unterschiede in z einen Einfluss auf das Molekül-Molekül-Potential haben, braucht man sich also (bis auf die Bestimmung von z_u^{opt} für jede Position) keine weiteren Gedanken zu machen.

Für N Moleküle gilt also:

$$V_{MS,tot} = \sum_{u=1}^N \tilde{V}_{MS}^u(c_1^{u*}, c_2^{u*}, \zeta_u, z_u^{opt}(c_1^{u*}, c_2^{u*}, \zeta_u)) = \sum_{u=1}^N V_{MS}^u(c_1^{u*}, c_2^{u*}, \zeta_u) \quad (2.29)$$

Das Molekül-Molekül-Potential

Die drei Parameter, als deren Funktion sich V_{MM}^{kl} schreiben lässt, sind:

- Der Abstand der Moleküle $R_{kl} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|$ (Alle Angaben beziehen sich auf den Schwerpunkt der Moleküle, in Abb. 2.17 und 2.18 mit \odot gekennzeichnet).
- Die relative Orientierung der Moleküle, gegeben durch die beiden Winkel ζ_{kl} und ζ_{lk} . Mit ζ_l (definiert wie oben) ist $\zeta_{lk} = \zeta_l - \angle(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k, \mathbf{s}_1)$ (ζ_{kl} entsprechend).

Insgesamt ist also für N Moleküle

$$V_{MM,tot} = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N V_{MM}^{kl}(R_{kl}, \zeta_{kl}, \zeta_{lk}) \quad (2.30)$$

Und was bringt das?

Der enorme Vorteil dieser Parametrisierung liegt darin, dass im Vorfeld der eigentlichen Rechnungen die Potentiale V_{MM} und V_{MS} für ein ausreichend feines Raster von Werten

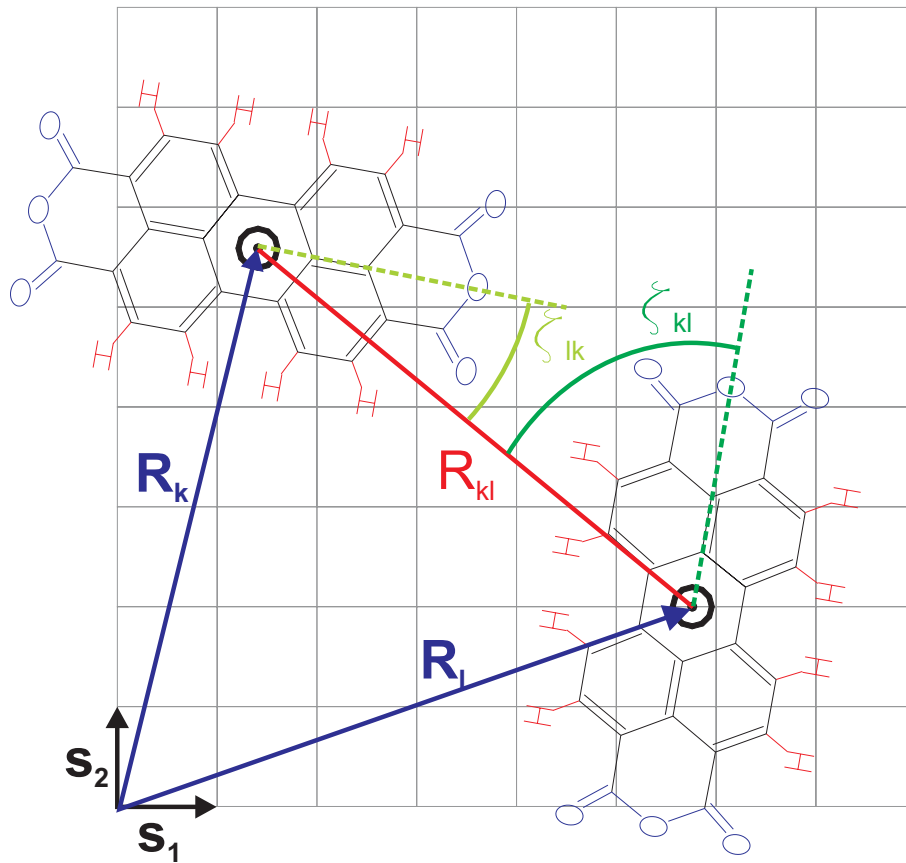


Abbildung 2.18: Skizze zur Verdeutlichung der reduzierten Koordinaten bei der Berechnung von V_{MM} mit Hilfe der GRID-Technik. Das Substratgitter ist bestimmt durch die Einheitsvektoren s_1 und s_2 . V_{MM} zweier Moleküle an den Orten R_k und R_l ist eindeutig bestimmt durch ihren Abstand R_{kl} und ihre relative Orientierung, gegeben durch die Winkel ζ_{kl} und ζ_{lk} .

ihrer Parameter berechnet (z.B. mit empirischen Potentialen) und in Rasterdateien (engl. *grid files*) tabelliert werden können. Durch die Reduzierung auf jeweils drei Parameter hält sich die Größe dieser grid files in Grenzen (~ 100 MB), was für die schnellen Arbeitsspeicher moderner PC's kein Problem darstellt. Für eine große Lage Moleküle (hunderte oder tausende) reicht es nun aus, für jedes Molekül und für eine ausreichende Anzahl Molekülpaare (z.B. nächste und übernächste Nachbarn o.ä.) die entsprechend tabellierten Energiewerte aus dem grid file auszulesen und zu summieren. Zwischenwerte lassen sich mit Hilfe trilineararer Interpolation schnell berechnen. Der Rechenzeitgewinn ist enorm, die Energie einer Moleküllage lässt sich mit dieser Methode etwa 100000mal schneller berechnen als ohne. Diese schnelle Energieberechnung ist Voraussetzung z.B für die Erstellung hochaufgelöster Potentialkarten für große Moleküldomänen oder für die Optimierung von Domänen mit Monte-Carlo-Methoden.

Simulated Annealing

Eine nützliche Monte-Carlo-Methode zur Energieoptimierung eines gegebenen Systems ist das sogenannte „simulierte (thermische) Ausheilen“ oder englisch „simulated annealing“, eine Erweiterung des Metropolis-Algorithmus. Beide Algorithmen werden im Folgenden kurz beschrieben.

Man betrachte ein beliebiges physikalisches System (z.B. ein Gas oder Moleküle auf einer Oberfläche). Die Wahrscheinlichkeit $p(X)$, dass sich das System in einem Zustand X mit Energie $E(X)$ befindet, ergibt sich nach Boltzmann-Statistik:

$$p(X) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(X)}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

Z ist hier die Zustandssumme (Normierung), k_B die Boltzmann-Konstante. Unter der Annahme, dass jeder Folgezustand Y nur von dem direkten Vorgängerzustand X abhängt (*Markov-Prozess*), lässt sich nun der folgende Algorithmus entwickeln:

Metropolis-Algorithmus

- Man macht einen Zustandsvorschlag Y , dieser wird zufällig „ausgewürfelt“.
- Man bestimme die *Akzeptanzwahrscheinlichkeit* des Zustandes Y :

$$W(X \rightarrow Y) = \min \left(1, \frac{p(Y)}{p(X)} \right), \quad (2.32)$$

also mit Gl. (2.31):

$$\frac{p(Y)}{p(X)} = \frac{\frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E(Y)}{k_B T} \right)}{\frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E(X)}{k_B T} \right)} = \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (2.33)$$

$$\Rightarrow W(X \rightarrow Y) = \min \left(1, \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \right) \quad (2.34)$$

- „Würfle“ nun also eine im Intervall $[0,1[$ gleichverteilte Zufallsvariable r und akzeptiere den vorgeschlagenen Zustand Y , falls

$$r < \min \left(1, \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \right) \quad (2.35)$$

Man beachte: Falls $E(Y) < E(X)$, wird der Zustand Y immer akzeptiert. Ist $E(Y) > E(X)$, wird der Vorschlag eventuell auch akzeptiert, jedoch mit der um den Boltzmannfaktor $\exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right)$ reduzierten Wahrscheinlichkeit. So ist es möglich, nicht nur das nächstgelegene lokale Energieminimum zu erreichen, sondern auch in der Energielandschaft „bergauf“ zu laufen und irgendwann das globale Minimum zu finden. Die Chance hierfür erhöht sich durch „simulated annealing“:

„simulated annealing“-Algorithmus

1. Starte den Metropolis-Algorithmus mit einer Starttemperatur T_0 .
2. Führe eine bestimmte Anzahl MC-Schritte aus.
3. Falls $T=0$: Ende
4. Erniedrige die Temperatur um ΔT , und starte wieder bei 2.

Mit diesem Algorithmus erreicht man, dass man am Anfang (bei hohen Temperaturen) in die Umgebung des lokalen Minimums gelangt, dort aber wegen der sinkenden Temperatur mit geringerer Wahrscheinlichkeit wieder herausspringt.

Der Vorteil dieser MC-Methode gegenüber anderen Verfahren (z.B. Gradientenverfahren) liegt auf der Hand: Die Laufzeit ist dimensionsunabhängig, d.h. für hochdimensionale Systeme verkürzt sich die Rechenzeit extrem.

3 Beschreibung der Anlage

Mehr Licht!

J. W. v. Goethe zugeschrieben

Alle in dieser Arbeit behandelten Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Nur bei solch niedrigen Drücken, $p < 10^{-10}$ mbar, bleibt eine einmal präparierte Probenoberfläche lange genug sauber, um darauf Experimente durchführen zu können. Allein diese Voraussetzung bedingt jedoch einen großen technischen Aufwand. In diesem Kapitel werden die Vakuumanlage und das Herzstück der Anlage, das AFM/STM, mit- samt des erforderlichen messtechnischen Umfeldes und der Modifikationen des kommerzi- ell erhältlichen Originalgerätes beschrieben. Weitere Hinweise zu experimentellen Details enthält der Anhang [A](#).

3.1 Vakuumanlage

Die Vakuumanlage (siehe Abb. [3.1](#)) besteht aus drei Kammern, die durch Ventile von- einander getrennt werden können. Um UHV erzeugen zu können, muss die Anlage bei einer Temperatur von etwa 130°C für längere Zeit ausgeheizt werden. Zu diesem Zweck wird um die gesamte Edelstahlkammer eine Ausheizbox aufgebaut. Darin kann durch Heizlüfter die Temperatur erzeugt werden, die erforderlich ist, um das ansonsten nur sehr langsam desor- bierende Wasser von den Kammerwänden schneller aus der Kammer pumpen zu können.

3.1.1 Schleuse

Wie Eingangs beschrieben, ist das Öffnen der gesamten Anlage etwas, was man nur bei wirklich notwendigen Reparaturen in Kauf nimmt. Um Proben oder Cantilever in die Anlage bringen zu können, ohne sie jedesmal komplett belüften zu müssen, gibt es eine

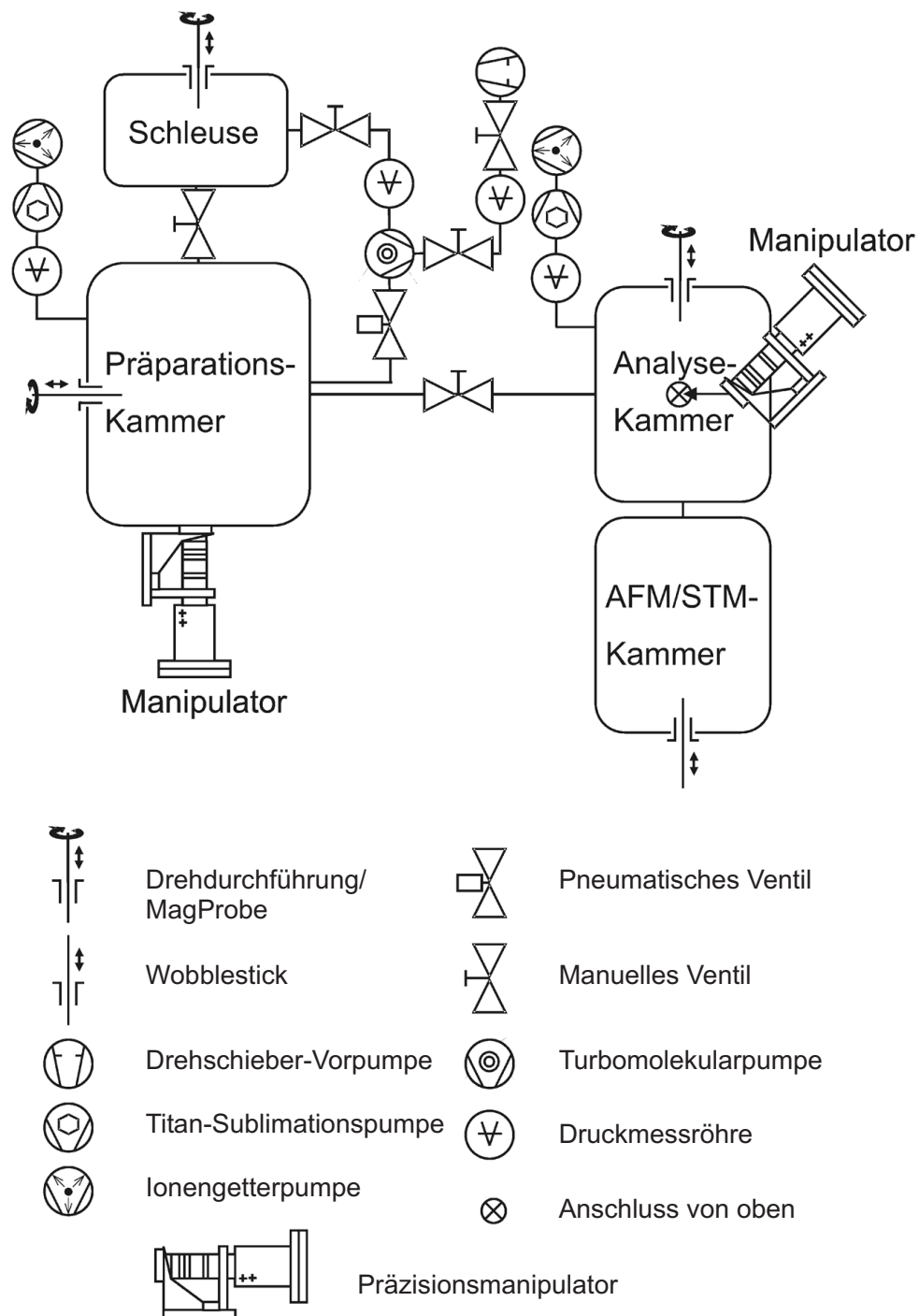


Abbildung 3.1: Skizze der Vakuumanlage mit allen Durchführungen, Ventilen und Pumpen.

Schleusenkammer mit vier Plätzen für Proben- oder Spitzenträger. Diese kann getrennt vom Rest der Anlage belüftet und wieder abgepumpt werden. Eingeschleust wird meist

abends, die Pumpzeit wird also in die Nacht gelegt. Die Schleusenkammer wird zusätzlich mit Hilfe eines Heizbandes ausgeheizt und kann dann durch Öffnen des Ventiles wieder an die Präparationskammer angedockt werden, ohne dass der dort herrschende Druck sich verschlechtert. Zum Spalten von Isolator-kristallen enthält die Schleuse einen Spaltplatz, der durch einen Wobblestick mit daran befestigter Rasierklinge realisiert ist.

3.1.2 Präparationskammer

Die Präparationskammer enthält, wie der Name schon sagt, alle erforderlichen Geräte zur Präparation der Proben, die dann in der Analyse-kammer mit verschiedenen Methoden studiert werden könnten. Die Geräte sind im Einzelnen:

Präzisionsmanipulator. Dieser dient zur genauen Positionierung der Probe in der Kammer. So kann die Probe jeweils genau vor eine Sputter- oder Aufdampfquelle gebracht werden. Außerdem kann die Probe auf dem Manipulator geheizt und mit Hilfe eines Flüssigstickstoff-Kryostaten auch gekühlt werden.

Sputtergun. „Sputtern“ bezeichnet das Reinigen einer Probenoberfläche durch den Beschuss mit Edelgasionen. Diese werden auf die Oberfläche beschleunigt, dringen dort ein und lösen Stoßkaskaden der Atome aus. So können Verunreinigungen der Oberfläche entfernt werden. In der Sputtergun an der hier beschriebenen Anlage (ISE 5 der Firma Omicron) wird der Zufluss des Edelgases (hier: Argon) durch ein Nadelventil von Hand eingestellt. Das Gas wird ionisiert und auf die Probe beschleunigt, typische Werte für die Beschleunigungsspannung liegen bei 1 - 2 kV.

Molekülofen. Der Molekülofen, ein Eigenbau,[59] erlaubt das thermische Sublimieren von organischen Molekülen in drei voneinander getrennten Tiegeln. Damit lassen sich organische Filme durch so genannte organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE¹) präparieren.

Massenspektrometer. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) vom Typ QMH 410 (Firma Balzers) dient zur Analyse des Restgases in der Kammer (falls doch mal ein Leck auftritt) sowie zur genauen Bestimmung der Aufdampf-rate der organischen Moleküle. Das

¹engl. organic molecular beam epitaxy

Aufdampfen der Moleküle geschieht üblicherweise folgendermaßen: Zuerst wird die Temperatur des Ofens so eingestellt, dass eine bestimmte Rate im QMS gemessen wird. Dann wird der Ofen geschlossen, die Probe vor den Ofen gefahren und dieser für eine bestimmte Zeit geöffnet. Nach Entfernung der Probe wird nochmals die Rate kontrolliert, um Änderungen derselben auszuschließen.

3.1.3 Analysekammer

Außer dem kombinierten Rasterkraft/Rastertunnelmikroskop, dem der folgende Abschnitt gewidmet ist, enthält die Analysekammer noch weitere Apparaturen zur Untersuchung von Proben(-Oberflächen): Proben können zusätzlich durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED²) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS³) studiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese jedoch nicht benutzt und werden daher auch nicht näher beschrieben. In der Analysekammer befindet sich außerdem ein Karussell, in dem insgesamt acht Proben- oder Spitzenträger geparkt werden können. Mit einem Wobblestick können Proben und Cantilever aus dem Karussell ins AFM gesetzt werden.

3.2 AFM

Das für alle in dieser Arbeit behandelten Studien benutzte Mikroskop ist ein kommerziell erhältliches AFM/STM der Firma Omicron. Es erlaubt sowohl den Betrieb als STM, als statisches AFM wie auch als FM-AFM. Die letztere Betriebsart wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt.

Mit der mitgelieferten Hardware und der Software SCALA ist der Betrieb des Mikroskops prinzipiell möglich. Für die gewünschten Untersuchungen waren jedoch zusätzliche Möglichkeiten gewünscht, daher wurde zur Scansteuerung, zur Schwingungs- und Abstandskontrolle sowie zur Datenaufzeichnung jeweils zusätzliche Elektronik und Software eingesetzt. Von der ursprünglichen Konfiguration werden noch folgende Komponenten benutzt:

- Der Vorverstärker (auch leicht modifiziert), der die Signale des Vierquadranten-Photodetektors verstärkt
- Die Hochspannungs-Verstärkereinheit zur Steuerung der Piezo-Scanner und der Spiegel zum Justieren des Lichtzeigers auf dem Vierquadrantendetektor

²engl. low energy electron diffraction

³engl. electron energy loss spectroscopy

- Die SCALA-Software zur Justage des Lichtzeigers sowie zur Steuerung der Biasspannung (vgl. Abschnitt 2.2.2)

Die sonstigen Komponenten, Modifikationen und Verbesserungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.1 Mess-Software

Zur Steuerung des Scanvorgangs und zur Aufzeichnung der Messdaten wird die freie Software GXSM [60] benutzt. Diese Software erlaubt die Aufzeichnung von bis zu acht Kanälen in Hin- und Rückrichtung, eine große Verbesserung gegenüber der SCALA-Software (zwei Kanäle). Die Software läuft unter Linux, der Quellcode ist frei, so dass im Prinzip jeder Nutzer eigene Werkzeuge und Plug-Ins programmieren kann. In der Arbeitsgruppe Möller haben sich vor allem Thorsten Wagner und Bastian Weyers um die Verbesserung der Software verdient gemacht, ihnen sind zum Beispiel die verschiedenen Möglichkeiten der Spektroskopie zu verdanken. Die Kommunikation zwischen der digitalen Software und den analogen Signalen geschieht durch den SignalRanger DSP⁴ der Firma Soft dB.

3.2.2 Messelektronik

Die Signalqualität des DSP ist leider nicht besonders gut, die maximale Amplitude der ausgegebenen Spannungen ist ± 2 V; das macht einige Anstrengungen in Form von Eigenbau-Elektronik nötig, um die ausgegebenen Signale zu filtern und zu verstärken.

Zur Steuerung der Schwingung des Cantilevers im Selbstanregungsmodus und zur Regelung der Schwingungsamplitude wurde die EasyPLLplus-Elektronik der Firma Nanosurf und die hierzu mitgelieferte Software benutzt. Das Gerät misst außerdem die aktuell vorliegende Frequenzverschiebung und gibt eine dazu proportionale Spannung aus. Diese wird von einem analogen Regelmodul (Eigenbau) zur Abstandsregelung benutzt. Auch alle anderen Signale wie die aktuell gemessene Amplitude, die auf den Dither-Piezo gegebene Anregungsspannung und die momentan vorliegende Frequenzverschiebung können als Monitorsignal ausgegeben und dann an anderer Stelle aufgezeichnet werden.

Zusätzlich gibt es eine Vielzahl weiterer Elektronik-Module, die dabei helfen, die gemessenen Signale in bestmöglicher Weise zu filtern, zu verstärken, lästiges Rauschen zu entfernen und Signale sauber voneinander zu trennen.

⁴Digitaler Signalprozessor

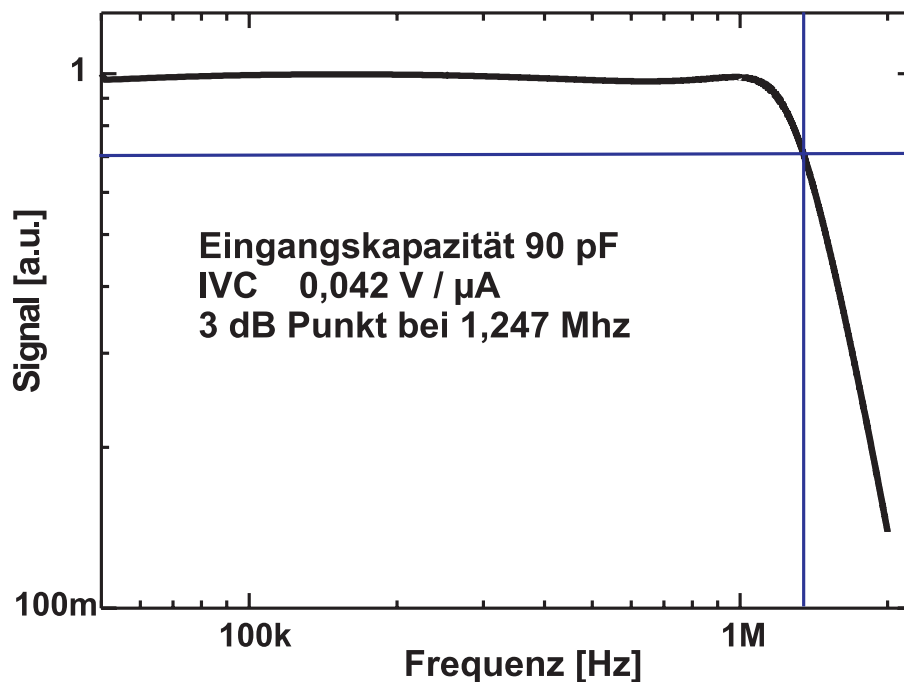


Abbildung 3.2: Frequenzgang des modifizierten Vorverstärkers. Der 3dB-Punkt (jetzt bei 1,25 MHz) lag vorher bei etwa 100 kHz, der Vorverstärker war also für die typischen Cantileverfrequenzen von 150 – 300 kHz eigentlich nicht ausgelegt.

3.2.3 Mehr Licht: Die Superlum-LED

Die wohl wichtigste Modifikation zur Verbesserung der Qualität der Messungen war der Austausch der LED, die zur Lichtzeiger-Detektion der Auslenkung des Cantilevers diente. Diese wurde durch eine Superlumineszenz-Diode der Firma Superlum ersetzt. Die vorher eingebaute LED konnte mit ausgeheizt werden; dies ist mit der neuen Superlum-LED nicht mehr möglich, sie befindet sich daher außerhalb des Vakuums. Ihr Licht wird über eine Singlemode-Glasfaser ins Vakuum eingekoppelt. Die Superlum-LED ist außerdem sehr empfindlich gegen durch die Glasfaser zurück gestreutes Licht, daher wurde zusätzlich ein optischer Isolator eingebaut.

Durch diesen Umbau konnte das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Detektion der Schwingung enorm verbessert werden. Auf Grund der etwa 50mal größeren Intensität am Vierquadranten-Detektor konnte auch der Vorverstärker modifiziert und dessen Empfindlichkeit bei hohen Frequenzen stark verbessert werden. Abb. 3.2 zeigt den Frequenzgang des Vorverstärkers nach dem Umbau. Im Gegensatz zu vorher konnten nun typische Canti-

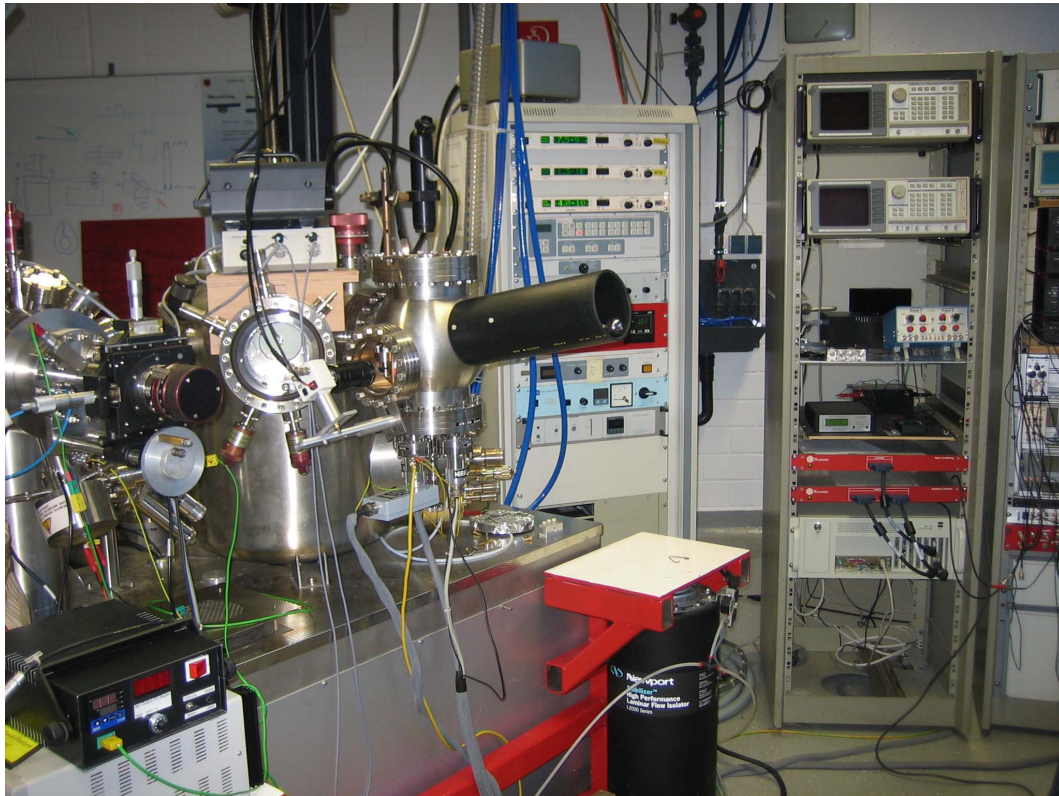


Abbildung 3.3: Blick auf die Vakuumanlage, mit allem, was so an Kabeln daranhängt, und einigem, was an zusätzlicher Steuerungselektronik in der Nähe steht. Das Gestell der Anlage ist auf Luftfüßen der Firma Newport gelagert, diese entkoppeln die Anlage von Gebäudeschwingungen.

leverfrequenzen (150 – 300 kHz) ohne Verlust verstärkt werden.

Die höhere Intensität bei einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich (die ursprüngliche LED emittierte im Infraroten) hat noch einen weiteren Vorteil: Vorher war es zwingend erforderlich, Cantilever mit einer zusätzlichen Reflexionsschicht zu verwenden, da Silizium im infraroten Bereich nicht gut reflektiert. Diese Mischung zweier Materialien (Silizium des Cantilevers und Aluminium der Reflexionsschicht) führte dazu, dass es nach dem Einschalten der LED auf Grund des unterschiedlichen thermischen Verhaltens sehr lange dauerte, bis sich eine konstante Resonanzfrequenz des Gesamtsystems einstellte. Dies passiert nun für reine Siliziumcantilever innerhalb von Minuten.

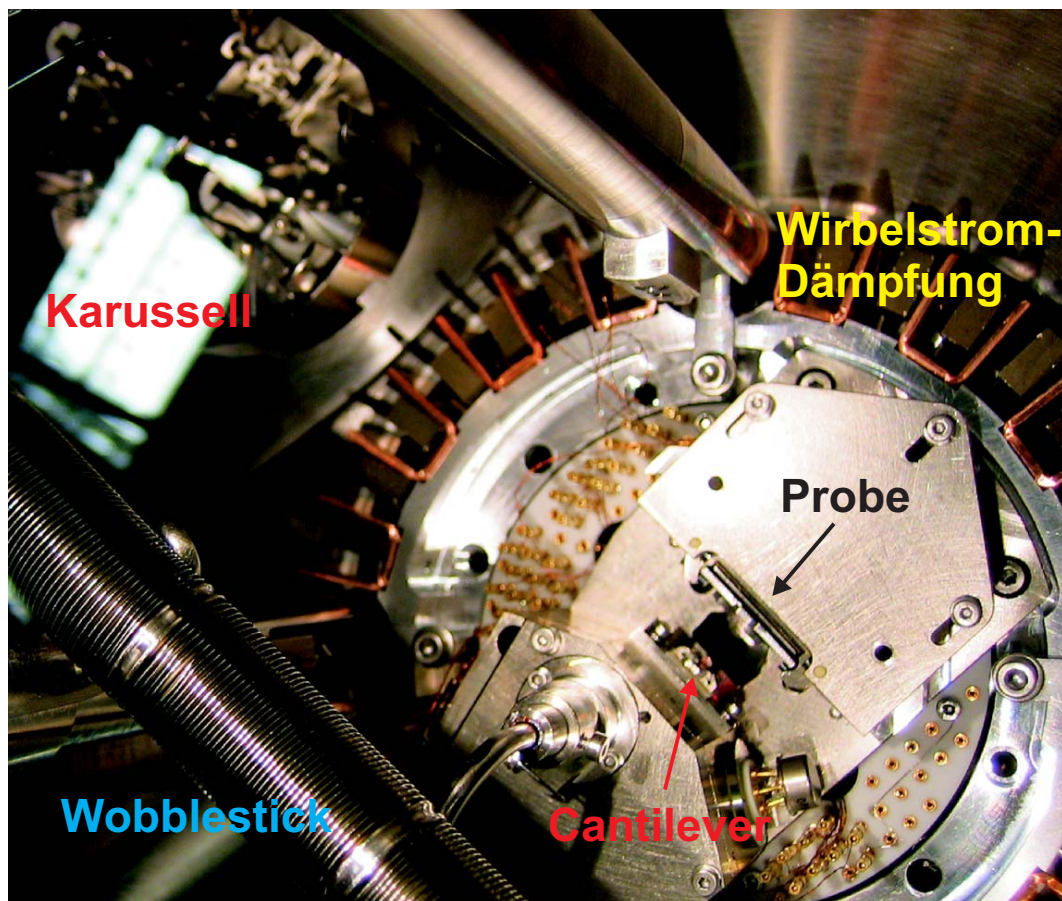


Abbildung 3.4: Blick von oben in die AFM-Kammer. Man erkennt die Halterungen für Cantilever und Probe, das Karussell, in dem insgesamt acht Proben- oder Spitzen-träger Platz finden, und die Wirbelstromdämpfung: Das AFM ist an Federn aufgehängt, zwischen den Kupferwinkeln, die an der Grundplatte des AFM befestigt sind, sitzen Magnete.

4 Energiedissipation an Molekulkristallen: PTCDA auf KBr(001)

Crowds without company, and dissipation without pleasure.

E. Gibbon, *Memoiren*

4.1 Einleitung

Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen molekularer Elektronik ist die Untersuchung des Wachstums organischer Moleküle auf Isolator-Oberflächen von großer Wichtigkeit. Nur so können die Eigenschaften der Moleküle unabhängig von einem leitenden oder halbleitenden Substrat auf ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Bauteile sollte die Abbildung einzelner Moleküle oder kleiner Cluster das Ziel sein; dies erfordert den Einsatz von Rastersondentechniken. Hier haben sich zwei erfolgversprechende Ansätze herauskristallisiert: Zum einen kann man durch Aufbringen einer dünnen Isolatorschicht auf einem Metallsubstrat ein „beinahe“ isolierendes Substrat erzeugen, das aber gerade noch so leitfähig ist, dass man es mit dem STM abbilden kann.[61, 62] Bringt man hierauf organische Moleküle auf, so sind deren elektronische Zustände weitgehend entkoppelt von denen des Metalls.[63, 64]

Die andere Möglichkeit ist die Untersuchung mit dem FM-AFM. Diese Methode ist nicht auf leitfähige Substrate beschränkt, so dass man Experimente auf „echten“ Isolator-Einkristallen durchführen kann. Nony et al. demonstrierten erstmals die Abbildung organischer Moleküle auf KBr(001),[65, 66] Burke et al. analysierten das Wachstum von C₆₀-Molekülen auf demselben Substrat.[67] Auch die Arbeitsgruppe Möller hat auf diesem Gebiet früh ihre Spuren hinterlassen mit der Untersuchung eines der beliebtesten Modellmo-

leküle für organische Halbleiter, PTCDA, auf KBr(001).[33] Insbesondere konnte hier der molekulare Kontrast durch eine Simulation besser verstanden werden.

Alle vorher genannten Veröffentlichungen beschränken sich auf rein topographische Abbildungen der jeweils untersuchten Systeme. In weiteren Experimenten an PTCDA auf KBr hat sich herausgestellt, dass auch das Dämpfungssignal (siehe Abschnitt 2.2.4) in manchen Fällen molekularen Kontrast zeigt und zusätzliche Information enthält. In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Rückschau auf die vorherigen Ergebnisse aus [33] weitere experimentelle Daten präsentiert, die nicht nur im Topographie- sondern auch im Dämpfungssignal molekularen Kontrast zeigen. Eine Modellrechnung mit Hilfe empirischer Potentiale konnte auch hier zur Erklärung beitragen.

Für alle Experimente wurden Cantilever vom Typ NCHR-PPP und NCH-PPP benutzt. Typische Resonanzfrequenzen waren $f_0 = 270 - 300$ kHz. Die Federkonstanten betrugen 30 - 40 N/m, es wurden Amplituden von 20-25 nm verwendet. Die Frequenzverschiebungen sind in der normalisierten Form (vgl. Abschnitt 2.2.1) angegeben.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

Übersichtsbilder von PTCDA auf KBr(001) zeigen ein reines Inselwachstum der Moleküle. Je nach Aufdampfmenge sind die Inseln verschieden hoch, angefangen bei mindestens drei molekularen Lagen. Es wurden aber auch Inseln mit einer Höhe von bis zu 30 Lagen beobachtet. Eine benetzende Lage PTCDA gibt es nicht, zwischen den Inseln kann atomare Auflösung des KBr-Substrates erzielt werden. Abb. 4.1 zeigt eine typische Aufnahme, hier sind die PTCDA-Kristallite zwischen sieben und 15 Lagen hoch. Die Höhe einer molekularen Lage beträgt je nach kristalliner Modifikation 0,322 nm bzw. 0,325 nm (vgl. Abschnitt 2.4.1). Dies entspricht in beiden Fällen nahezu der Stufenhöhe von KBr(001) von 0,328 nm, so dass Substratstufen fast perfekt überwachsen werden können. In höheren Lagen ist jedenfalls kein Einfluss der Substratstufen auf die Kristallite mehr sichtbar. Die Stufenkanten scheinen jedoch als Nukleationszentren für die PTCDA-Inseln zu dienen: In den Übersichtsbildern befanden sich die Inseln fast immer an Stufenkanten.

Beim Zoom auf die PTCDA-Kristallite lassen sich Moleküle der obersten Lage mit molekularer Auflösung abbilden, sie zeigen die typische, auch für die meisten anderen Substrate und auf Kristalliten[68] beobachtete herringbone-Anordnung. Abhängig von der zur Aufnahme der Topographiedaten eingestellten Frequenzverschiebung kann zusätzlich ein signifikanter Kontrast im Dissipationssignal auftreten. Hierbei wurde große Sorgfalt darauf

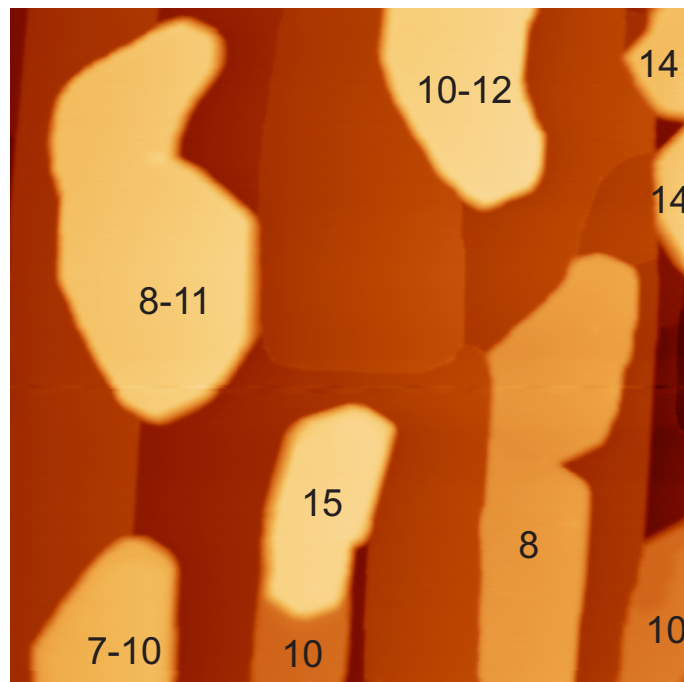


Abbildung 4.1: Übersichtsbild ($250 \times 250 \text{ nm}^2$) von PTCDA-Inseln auf KBr(001). In diesem Bild beträgt die insgesamt aufgedampfte Menge an PTCDA etwa 4 ML, die Zahlen auf den PTCDA-Kristalliten geben ihre Höhe in Lagen an. Falls zwei Zahlen angegeben sind, zeigt dies überwachsene Substratstufen an z.B. links im Bild eine KBr-Dreifachstufe.

verwendet, Artefakte und Übersprechen zwischen den Kanälen auszuschließen. Beide Scanrichtungen wurden ebenso sorgfältig überprüft wie die Fehlersignale der beiden Regelkreise, das Δf - und das Amplitudensignal. Das Dissipationssignal weicht vom Topographiesignal ab, die Art der Abweichung ist abhängig von der Frequenzverschiebung, die zur Abbildung benutzt wird: Je nachdem, ob eine große oder eine mittlere Frequenzverschiebung eingestellt wurde, ändert sich die Korrelation zwischen Topographie- und Dissipationskontrast. Man beachte, dass die hier präsentierten Ergebnisse mit verschiedenen Cantilevern erzielt werden konnten. Es war möglich, zwischen beiden Bereichen der Frequenzverschiebung reversibel hin- und her zu schalten, um Veränderungen an der Spitze auszuschließen.

Abb. 4.2 zeigt Topographie und Dissipation für eine große Frequenzverschiebung. Die normalisierte Frequenzverschiebung beträgt in diesem Fall $\gamma = -8 \text{ fN m}^{1/2}$. Im Topographiebild sind einzelne PTCDA-Moleküle in der typischen herringbone-Anordnung zu sehen. Während der Messung wurde keine Inversion des Topographie-Kontrasts beobachtet, man kann daher relativ sicher sein, dass die Maxima in der Topographie als Moleküle identifi-

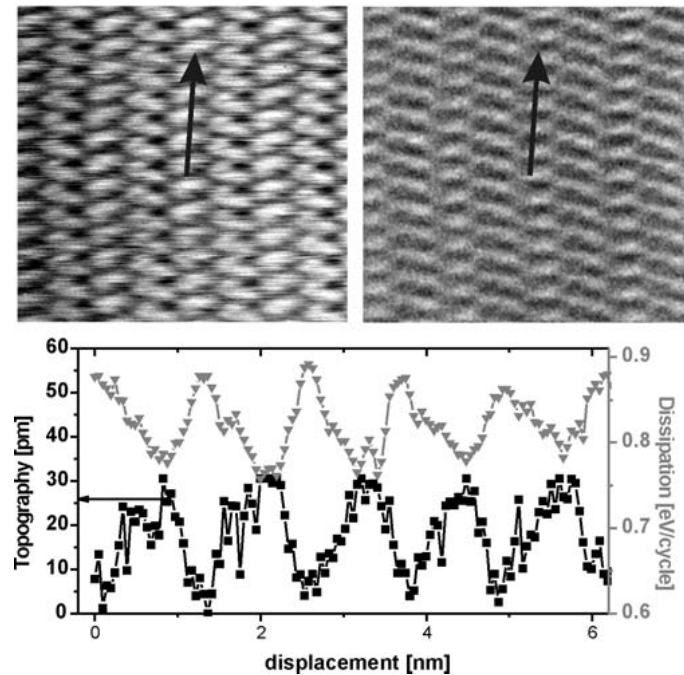


Abbildung 4.2: Molekulare Auflösung der obersten Lage eines PTCDA-Kristalliten auf KBr(001) in Topographie (links) und Dissipation (rechts). Die Größe der Bilder beträgt $8 \times 8 \text{ nm}^2$, die normalisierte Frequenzverschiebung $\gamma = -8 \text{ fN m}^{1/2}$. Thermische Drift und Piezo-Kriechen sind nicht kompensiert, dies führt zu einer Verzerrung der eigentlich rechteckigen PTCDA-Einheitszelle. Die Moleküle zeigen die typische herringbone-Anordnung. Das Dissipationsbild zeigt einen invertierten Kontrast verglichen mit dem Topographiebild. Dies verdeutlichen die Liniensprofile unten: Die Maxima der Dissipation fallen mit den Minima des Topographiesignals zusammen, und umgekehrt.

ziert werden können. In der Dissipation ist das Signal zwischen den Molekülen größer. Dies lässt sich intuitiv verstehen: Bei dieser großen Frequenzverschiebung (größere führen in den meisten Fällen zu Crashes der Spitze) kommt die Spitze im unteren Umkehrpunkt ihrer Schwingung der Probe sehr nah. Zwischen den Molekülen kann die Spitze mit allen umliegenden Molekülen wechselwirken. Dies führt zu einer größeren Zahl an Freiheitsgraden des Spitze-Probe-Systems und somit zu einer größeren Zahl an Möglichkeiten, Energie zu dissipieren als über einem Molekül: Hier bestimmt nur dieses eine Molekül die Wechselwirkung mit der Spitze.

Bei moderaten Frequenzverschiebungen wird die Interpretation etwas komplizierter. Abb. 4.3 zeigt Topographie und Dissipation bei einer normalisierten Frequenzverschiebung von $\gamma = -4 \text{ fN m}^{1/2}$. Die Bilder sehen auf den ersten Blick sehr ähnlich aus; bei näherem

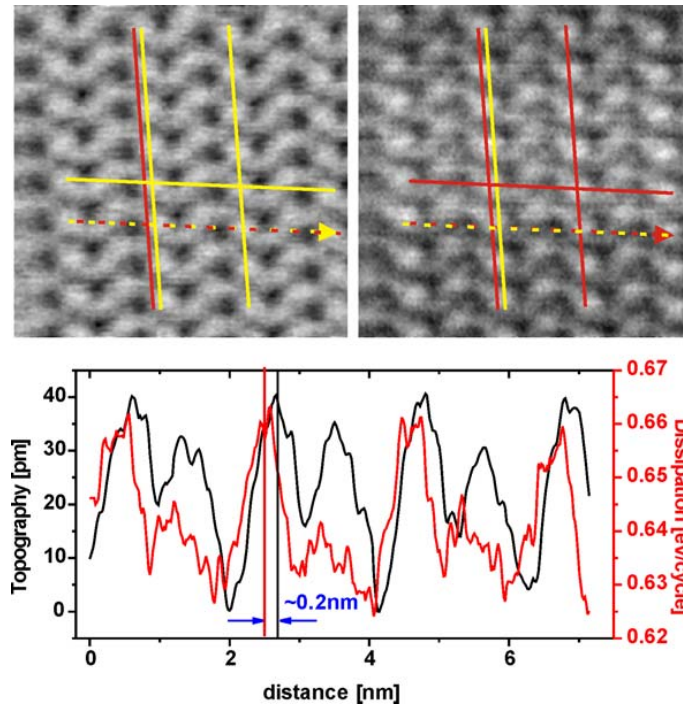


Abbildung 4.3: Molekulare Auflösung der obersten Lage eines PTCDA-Kristalliten auf KBr(001) in Topographie (links) und Dissipation (rechts) für eine moderate Frequenzverschiebung von $\gamma = -4 \text{ fN m}^{1/2}$, die Größe der Bilder beträgt $8 \times 8 \text{ nm}^2$. Thermische Drift und Piezo-Kriechen sind nicht kompensiert, dies führt zu einer Verzerrung der eigentlich rechteckigen PTCDA-Einheitszelle. Die Moleküle zeigen die typische herringbone-Anordnung. Die roten und gelben Linien sollen die wichtigen Features deutlich machen. Die gelben Linien im linken Bild verbinden Maxima der Topographie, die roten Linien im rechten Bild verbinden Maxima in der Dissipation. Eine vertikale Linie ist jeweils ins andere Bild übertragen, sie zeigen die klare Verschiebung zwischen den Maxima. Für die horizontalen Linien ist keine Verschiebung sichtbar. Linieneprofile entlang der rot-gelb-gestrichelten Linie zeigen eine Verschiebung um 0,2 nm entlang der langen Achse der PTCDA-Einheitszelle.

Hinsehen zeigt sich jedoch, dass die Maxima der Dissipation leicht gegenüber den Maxima in der Topographie verschoben sind, und zwar in Richtung der langen Achse der PTCDA-Einheitszelle. In Richtung der kurzen Achse kann keine signifikante Verschiebung festgestellt werden. Linieneprofile zeigen eine Verschiebung von 0,2 nm zwischen den Peaks.

Diese asymmetrische Verschiebung zwischen den Signalen gibt Grund zu der Annahme, dass sie durch die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zustande kommt. Kristallines PTCDA gibt es in zwei Modifikationen, α - und β -PTCDA (vgl. Abschnitt 2.4.1). PTCDA

wächst auf den meisten Substraten in einer der (102)-Ebene der Kristallstruktur ähnlichen Konfiguration. Die Moleküle liegen flach in dieser Ebene, parallel zur Oberfläche. Innerhalb der (102)-Ebene besitzen beide Kristallphasen eine rechteckige Einheitszelle bestehend aus zwei Molekülen in herringbone-Anordnung. Die Größe der Einheitszellen unterscheidet sich kaum (α : 1,991 nm \times 1,196 nm, β : 1,930 nm \times 1,245 nm). Auch der Winkel zwischen den Molekülen ist fast gleich, so dass sie beiden Phasen mit Rastersondenmethoden kaum unterscheidbar sind. Der gravierendste Unterschied der beiden Kristallphasen ist die Stapelung der (102)-Ebenen: Für die α -Phase sind die Einheitszellen einer Lage gegenüber der darunter liegenden um 0,19 nm entlang der *langen* Seite der Einheitszelle verschoben, für die β -Phase beträgt diese Verschiebung 0,195 nm entlang der *kurzen* Seite der Einheitszelle.

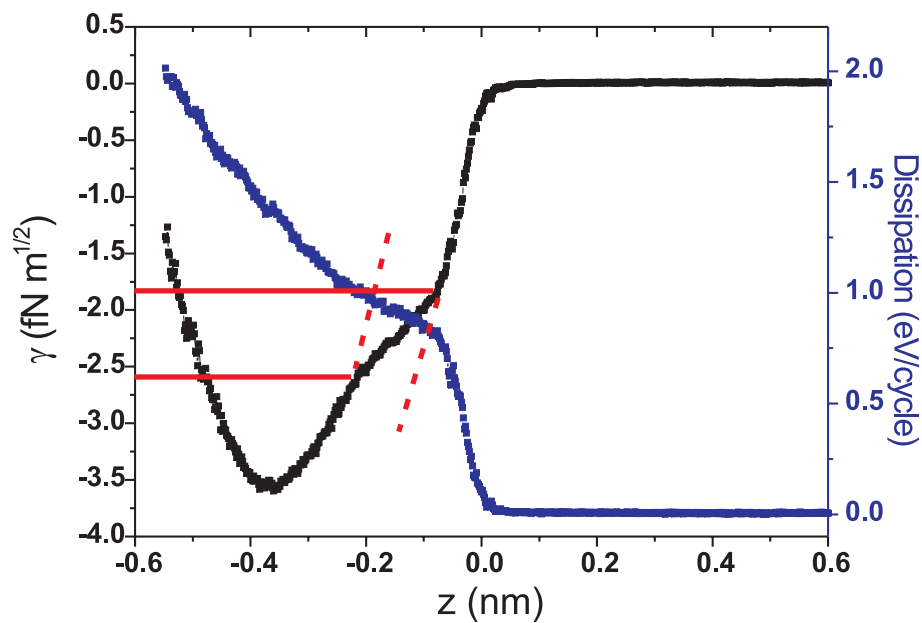


Abbildung 4.4: Spektroskopiedaten $\gamma(z)$ und $E_{\text{Diss}}(z)$ über einem PTCDA-Kristalliten. Die normierten Frequenzverschiebungen sind insgesamt betragsmäßig kleiner als in den vorher gezeigten Messungen, wahrscheinlich bedingt durch kleinere langreichweitige vdW-Kräfte. Bei moderaten Frequenzverschiebungen (rot markiert) zeigt sich eine Schulter in der $\gamma(z)$ -Kurve, das System springt zwischen zwei verschiedenen Kurven, hier angedeutet durch die gestrichelten roten Linien. Man erkennt in diesem Bereich auch ein deutliches Plateau in der Dissipation. Bei großen Frequenzverschiebungen steigt die Dissipation weiter an, hier kommen offenbar andere Prozesse zum Tragen, die nicht mehr durch eine Adhäsionshysterese beschreibbar sind.

Spektroskopie

Zur weiteren Untersuchung bot sich der Einsatz der $\Delta f(z)$ -Spektroskopie an. Sollte für verschiedene Frequenzverschiebungen verschiedene Dissipationsprozesse zum Tragen kommen, so sollte sich diese Information auch in $\Delta f(z)$ -Kurven und den simultan messbaren $E_{\text{Diss}}(z)$ -Kurven wiederfinden. Speziell sollte sich ein Dissipationsprozess im Sinne einer Adhäsionshysterese (vgl. Abschnitt 2.2.4) durch eine Schulter in den $\Delta f(z)$ -Daten äußern, wie in Abschnitt 2.2.5 gezeigt.

Ideal wäre es natürlich, die Spektroskopie mit einem Cantilever durchzuführen, mit dem auch zuvor Bilddaten wie in Abb. 4.2 und 4.3 aufgezeichnet wurden. Um dies alles reproduzierbar mit einer einzigen Spitze hinzukriegen, gehört leider sehr viel Glück, kurz gesagt: Ein solch allumfassender Datensatz konnte nicht produziert werden. Immerhin aber konnten mit verschiedenen Spitzen reproduzierbar Spektren auf PTCDA-Kristalliten aufgenommen werden. Abb. 4.4 zeigt repräsentativ ein solches Spektrum mit simultan aufgezeichneten Daten für $\Delta f(z)$ (hier umgerechnet in normierte Frequenzverschiebungen) und $E_{\text{Diss}}(z)$. Die beobachteten normierten Frequenzverschiebungen sind insgesamt kleiner als in den vorher gezeigten Messungen, das Minimum der Frequenzverschiebung liegt bei $\gamma_{\text{min}} = -3,7 \text{ fN m}^{1/2}$. Dies lässt sich durch einen geringeren Anteil an langreichweitigen vdW-Kräften erklären, der Radius der Spitze ist wahrscheinlich etwas kleiner. Bei moderaten Frequenzverschiebungen, hier zwischen $-1,7$ und $-2,7 \text{ fN m}^{1/2}$, zeigt sich eine Schulter in der $\gamma(z)$ -Kurve, die auf eine Adhäsionshysterese hindeutet. Entsprechend flacht in diesem Bereich $E_{\text{Diss}}(z)$ ab. Diese Kurve steigt für große Frequenzverschiebungen dann wieder stärker an, hier kommen offenbar weitere dissipative Prozesse ins Spiel.

4.3 Rechnungen

Um die Einflüsse der kristallographischen Eigenschaften auf die Bilder in Topographie und Dissipation besser zu verstehen, wurden Rechnungen durchgeführt, die, im Gegensatz zu früheren,[69, 33] zwei Lagen PTCDA berücksichtigen. Diese Rechnungen basieren auf den empirischen LJ-artigen empirischen Paarpotentialen des AMBER-Kraftfeldes[54, 52, 53] (vgl. Abschnitt 2.5.2), da sich in den früheren Arbeiten schon gezeigt hat, dass diese geeignet sind, zumindest den Topographie-Kontrast zu reproduzieren. Mit einer modellierten AFM-Spitze, einem Cluster aus 17 Si-Atomen, konnte unter Verwendung der Näherungsformel 2.12 die Fläche konstanter Frequenzverschiebung für eine Lage PTCDA-Moleküle

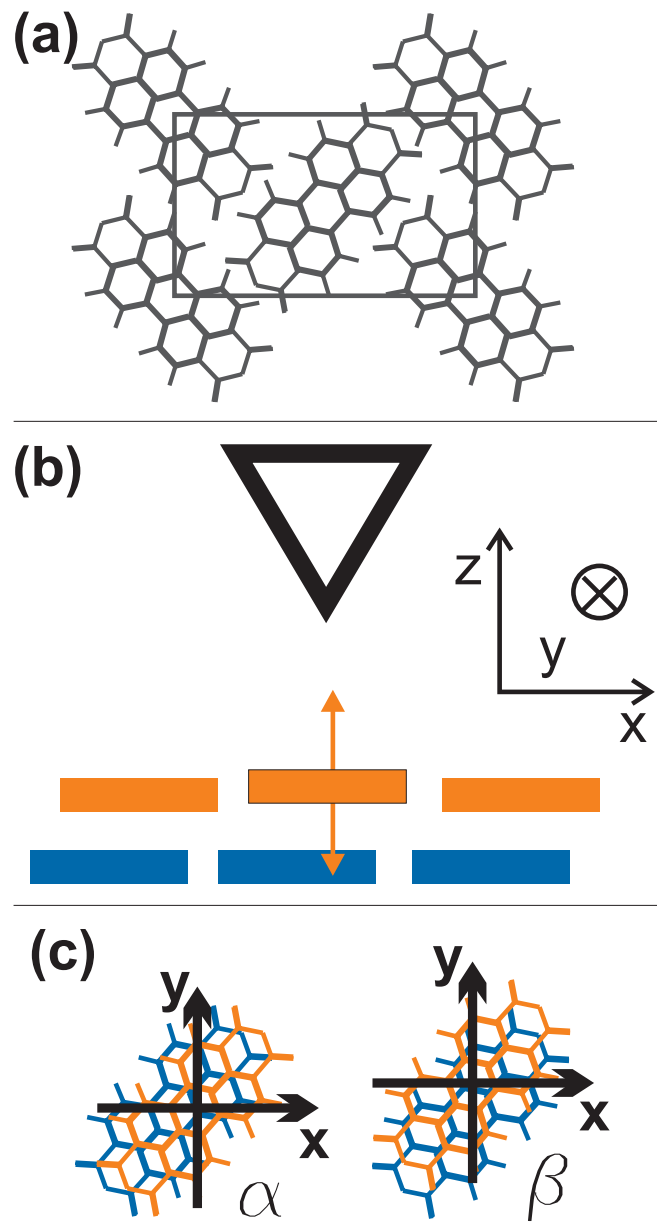


Abbildung 4.5: (a) Skizze der rechteckigen Einheitszelle des PTCDA. (b) Skizze des Modells: Eine Spitze wird einer Doppellage PTCDA angenähert, das Molekül unter der Spitze kann sich in z-Richtung bewegen. Für die beiden kristallinen Modifikationen werden je zwei Linienprofile simuliert, wie in (c) gezeigt. Man erkennt die Verschiebung der Moleküle entlang der langen (α) oder kurzen (β) Seite der Einheitszelle. Für beide Phasen ist die x-Achse parallel zur langen Seite der Einheitszelle.

berechnet werden, und zwar in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Um jetzt Ergebnisse bezüglich der Dissipation zu erzielen, muss die Dynamik des Systems berücksichtigt werden. Da die Berechnung der vollen Dynamik zweier Lagen von Molekülen selbst bei Verwendung empirischer Potentiale sehr zeitaufwendig wäre, wurden die Simulationen auf das folgende, stark vereinfachte Modell beschränkt (siehe Abb. 4.5):

Der PTCDA-Kristallit aus den Experimenten wird durch zwei starre Lagen starrer PTCDA-Moleküle in α - bzw. β -Konfiguration modelliert. Jede Moleküllage besteht aus 100 Molekülen. Für jede Konfiguration werden zwei Linienprofile mit einer Länge von jeweils 1,2 nm simuliert. Jedes Linienprofil führt durchs Zentrum eines Moleküls; sie sind parallel zur langen Seite (x) bzw. zur kurzen Seite (y) der PTCDA-Einheitszelle. Weiterhin wird die bewährte Modellspitze aus 17 Si-Atomen für die Simulation benutzt. Die Spitze wird Schritt für Schritt an die Moleküle angenähert. Nach jedem Schritt wird die normalisierte Frequenzverschiebung berechnet, bis ein Sollwert von $\gamma = -5 \text{ fN m}^{1/2}$ erreicht ist. Die Dynamik des Systems wird in folgender Weise mit einbezogen: Dem Molekül unter der Spitze wird ein Freiheitsgrad gegeben, seine interne Struktur bleibt starr, aber es kann sich in z-Richtung, d.h. senkrecht zu den Moleküllagen, bewegen. Nach jedem Schritt der Spitze in Richtung der Moleküle wird die energetische günstigste z-Position des freien Moleküls mit Hilfe eines Polak-Ribière-Gradientensuchverfahrens[70] bestimmt. Auf diese Weise wird für jede Position der Spitze die Bewegung des abgebildeten Moleküls protokolliert. Man nimmt hierbei an, dass die Bewegung des Moleküls ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Energiedissipation ist.

Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse der Simulation. In den Bewegungskurven ist die z-Verschiebung des Moleküls aufgetragen, d.h. die Differenz zwischen der aktuellen und der „relaxierten“ Position (weit entfernte Spitze). Für α -PTCDA gibt es keine Verschiebung zwischen den Maxima in der simulierten Topographie und der z-Bewegung des Moleküls. In der β -Modifikation sieht das anders aus: Hier sind in der x-Richtung die Peaks deutlich verschoben. In der y-Richtung gibt es keine signifikante Verschiebung.

4.4 Diskussion

Über die Ergebnisse für große Frequenzverschiebungen lässt sich an dieser Stelle nicht viel sagen. Das intuitive Modell macht Sinn: Je näher die Spitze den Molekülen kommt und mit je mehr Molekülen die Spitze in Wechselwirkung tritt, desto größer die Dissipation.

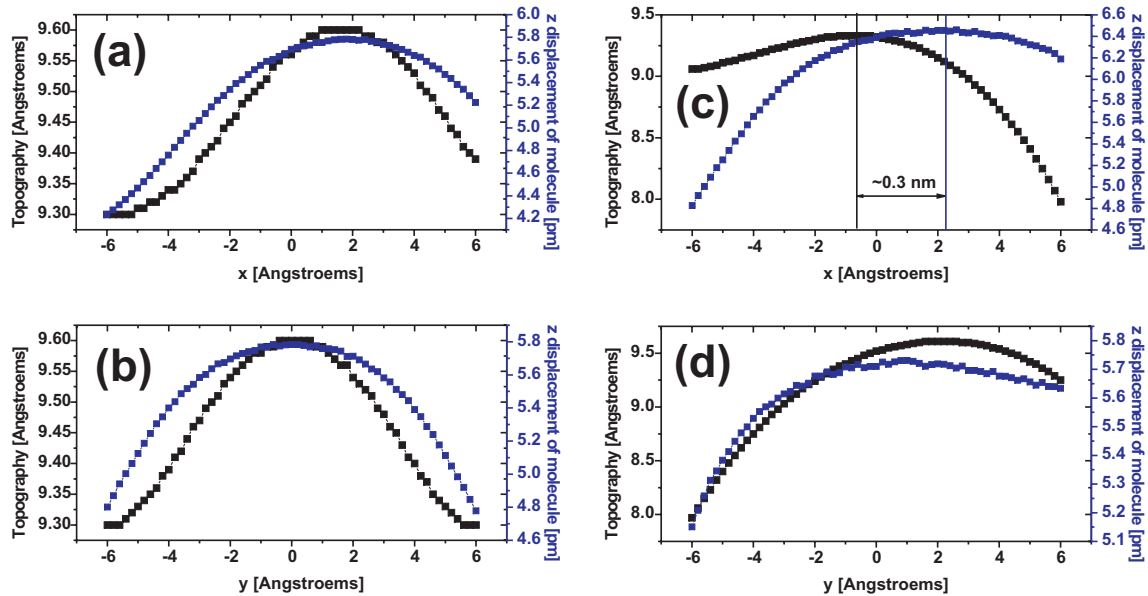


Abbildung 4.6: Simulierte Linienprofile für eine normalisierte Frequenzverschiebung von $\gamma = -5 \text{ fN m}^{1/2}$ und z-Bewegung des abgebildeten Moleküls unter der Spitze für beide Kristall-Modifikationen von PTCDA. Für α -PTCDA (a) und (b) gibt es keine Verschiebung zwischen den Maxima in der Topographie und der z-Bewegung des Moleküls, weder in x- noch in y-Richtung. (c) und (d) zeigen die horizontalen und vertikalen Linienprofile für β -PTCDA. Hier zeigt sich eine klare Verschiebung zwischen den beiden Maxima in x-Richtung um 0,3 nm. In der y-Richtung gibt es keine signifikante Verschiebung.

Ähnliches wird für ein anderes molekulares System berichtet, für Kupfer-Phthalocyanin-Moleküle auf MoS_2 .^[71]

Für den weniger anschaulich verständlichen Kontrast bei moderaten Frequenzverschiebungen wurden Modellrechnungen durchgeführt. Im Rahmen dieses vereinfachten Modells lässt sich eine Verschiebung der Maxima in Topographie und „Dissipation“ reproduzieren. Für β -PTCDA spiegeln die simulierten Linienprofile die experimentellen Ergebnisse wieder. Man muss jedoch zugeben, dass das vorgestellte Modell den Ansprüchen auf eine hinreichend genaue Beschreibung des Systems nicht genügt. Auch besteht ein recht großer Unterschied zwischen der hier berücksichtigten Bewegung eines Moleküls in einer Richtung und einer Bistabilität in der Potentialfläche des Gesamtsystems, der etablierten Theorie der Energiedissipation im FM-AFM entsprechend. Die beobachtete Verschiebung könnte auch reiner Zufall sein, wie in einer älteren Veröffentlichung berichtet: Schär et al. nahmen Topographiebilder einer Oberfläche in atomarer Auflösung auf; sowohl im simultan gemessenen

Tunnelstrom als auch in der Dissipation waren die Peaks leicht verschoben.[72] Die Autoren erklärten dies damit, dass offenbar verschiedene Regionen der Spitze für die verschiedenen Wechselwirkungen verantwortlich sind. Gegen diese Zufalls-Erklärung spricht, dass der Effekt für mehrere Spitzen beobachtet wurde. Immerhin: Ganz ausschließen kann man sie nicht, und es gab auch genug Spitzen, die überhaupt keinen Kontrast in der Dissipation zeigten.

Die Spektroskopie-Daten stützen die These, dass für moderate Frequenzverschiebungen ein isolierter Dissipationsprozess im Sinne einer Adhäsionshysterese verantwortlich ist. Leider war eine umfassende Messungen, die alle hier gezeigten Daten für eine einzige Spitze zeigte, nicht möglich. Die in der Spektroskopie beobachteten Frequenzverschiebungen und dissipierten Energien (Abb. 4.4) liegen aber in der Nähe der Werte aus den vorherigen Messungen (Abb. 4.2 und 4.3)

Die strukturelle Information, die aus den Rechnungen gewonnen wurde, wurden inzwischen durch weitere Messungen unterstützt: Mativetsky et al. konnten in einem FM-AFM-Experiment gleichzeitig (d.h. im selben Bild) atomare Auflösung des KBr-Substrates und molekulare Auflösung einer Monolage PTCDA-Moleküle erzielen, die in einer KBr-Grube[73] „gefangen“ waren. Dadurch konnten sie mit großer Präzision die Maße der PTCDA-Einheitszelle bestimmen und fanden Werte, die sehr nah an denen der β -Phase sind.[74] Es scheint also sinnvoll, anzunehmen, dass auch die größeren PTCDA-Inseln bevorzugt diese Kristallinität besitzen. Insofern würde dieses Ergebnis die aus den Dissipationsmessungen und -Simulationen folgende strukturelle Information bestätigen.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind zum Teil in [34] erschienen.

5 Ehrlich-Schwoebel-Effekt für organische Moleküle: PTCDA

Deutschland, es geht um Wachstum!

A. Merkel

5.1 Einleitung

Das Interesse an elektronischen Bauteilen aus organischen Halbleitermolekülen ist in den letzten Jahren stetig gewachsen. Solche Bauteile bieten im Gegensatz zu heutiger Elektronik hohe mechanische Flexibilität bei niedrigeren Produktionskosten. So werden kleinere Displays, z.B. in Mobiltelefonen und Autoradios, zum Teil aus organischen Leuchtdioden (OLEDs) aufgebaut, auf Fachmessen werden immer wieder Prototypen größerer OLED-Monitore präsentiert. Abb. 5.1 zeigt solche Displays. Dieses Forschungsgebiet sieht sich aber noch mit vielen offenen Fragen und Herausforderungen konfrontiert. Eine davon ist das tiefergehende Verständnis des Wachstums organischer Kristalle:[75] Es hat sich gezeigt, dass die Qualität der organischen Kristalle einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Bauteils hat, z.B. die Mobilität der Ladungsträger.

Eine bestimmende Größe für die Wachstumskinetik *inorganischer* Kristalle ist der Ehrlich-Schwoebel(ES)-Effekt.[78, 79] Gemeint ist hiermit die zusätzliche Energiebarriere, die ein Atom (oder Molekül) erfährt, wenn es eine Stufenkante überquert (siehe Abb. 5.2). Die Höhe dieser Barriere kontrolliert den Massentransport zwischen verschiedenen Kristalllagen und bestimmt so die Temperaturabhängigkeit des kinetischen Wachstumsmodus (zweidimensionales Lage-für-Lage-Wachstum oder dreidimensionales Kristallwachstum).[80]

Es lohnt, sich kurz die beiden Grenzfälle vor Augen zu führen (siehe Abb. 5.3). Ist keine zusätzliche Stufenkantenbarriere vorhanden, $E_S = E_D$, so ergibt sich (für genügend hohe Temperaturen) ein reines Lage-für-Lage – Wachstum. Atome oder Moleküle können,

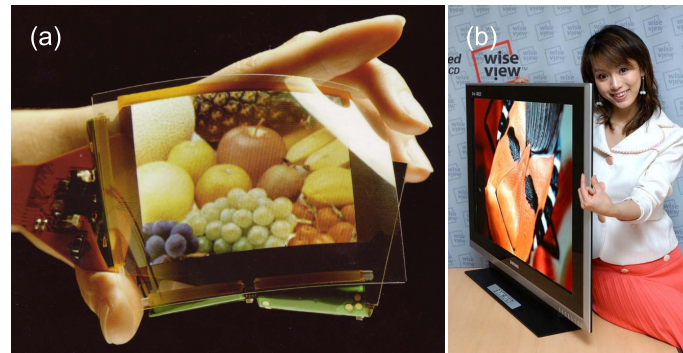


Abbildung 5.1: (a) Biegsames OLED-Display.[76] (b) Prototyp eines 40 Zoll - OLED-Displays der Firma Samsung.[77]

aus einer höheren Lage kommend, jede Stufenkante überwinden und werden in die Stufe eingebaut, da sie durch die höhere Zahl nächster Nachbarn Energie gewinnen. Eine neue Lage kann erst wachsen, wenn die alte komplett ist. Ist die Stufenkantenbarriere dagegen so hoch, dass eine Stufenkante nicht überwunden werden kann ($E_S \gg k_B T$), so ergibt sich reines Inselwachstum. Interlagentransport ist nicht möglich, Atome oder Moleküle sind auf der obersten Lage gefangen und nukleieren dort zu neuen Inseln. Für mittlere Stufenkantenbarrieren ergeben sich Mischformen aus Insel- und Lagenwachstum, so genanntes Stranki-Krastanov – Wachstum.

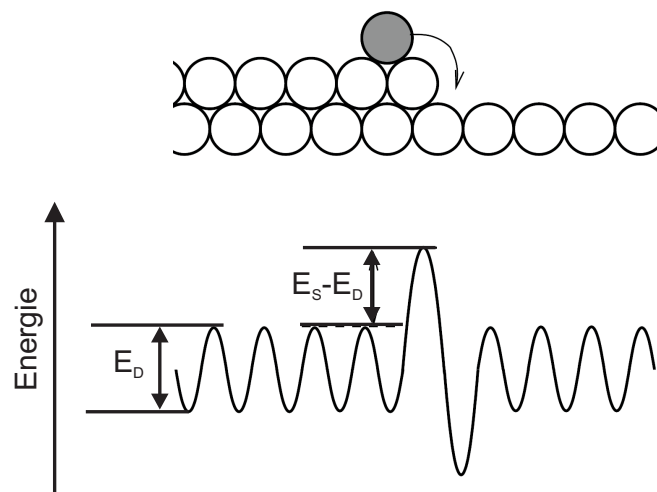


Abbildung 5.2: Potentielle Energie des grau markierten Atoms. Zur Diffusion von einem Gitterplatz zum nächsten muss die Energiebarriere E_D , zur Überquerung der Stufenkante die höhere Energiebarriere E_S überwunden werden.

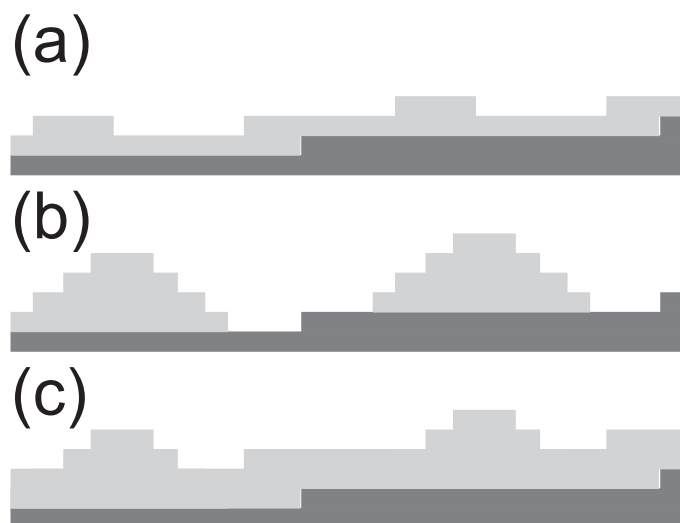


Abbildung 5.3: Verschiedene Wachstumsmodi (idealisierte Skizzen). (a) Perfektes Lage-für-Lage – Wachstum (Frank-van der Merwe – Wachstum), entspricht dem Grenzfall einer nicht vorhandenen Stufenkantenbarriere ($E_S = E_D$). (b) Reines Inselwachstum (Volmer-Weber – Wachstum) für eine „unendlich hohe“ Stufenkantenbarriere (kein Interlagentransport, $E_S \gg k_B T$). (c) Für „mittlere“ Barrieren ergeben sich gemischte Formen des Wachstums (Stranski-Krastanov – Wachstum).

Es gibt zahlreiche indirekte experimentelle Hinweise, die auf eine Stufenkantenbarriere für prototypische organische Halbleitermoleküle hinweisen, z.B. für PTCDA [68, 81, 82, 33, 74] oder Pentazen.[83, 84, 85] Abb. 5.4 zeigt einige Beispiele dafür, dass für PTCDA bevorzugt Inselwachstum auftritt, ein Hinweis auf einen starken ES-Effekt. Mehrere Simulationen des Wachstums organischer Filme verwenden den ES-Effekt.[82, 85, 86] Zuletzt konnte eine quantitative Abschätzung der Stufenkantenbarriere von Pentazen aus der Analyse der experimentell beobachteten Lagenbedeckungen abgeleitet werden.[87]

Die Existenz von Stufenkantenbarrieren für organische Moleküle wird noch diskutiert, entsprechende Modelle haben sich bis jetzt noch nicht in dem Maße etabliert, wie es für das Wachstum inorganischer Kristalle der Fall ist. Das Problem bei theoretischen Studien ist der hohe Rechenaufwand: Aufgrund der Größe der relevanten Systeme (ca. 50 Atome pro Molekül für die relevanten Moleküle, ca. 100 Moleküle oder noch mehr für einen modellierten Molekülkristall) sind *ab initio*-Methoden wie Dichtefunktionalrechnungen nicht anwendbar. Empirische Potentiale bieten eine Möglichkeit, diese Probleme zu vermeiden, man muss hier allerdings Verluste in der Genauigkeit in Kauf nehmen. Immerhin konnte in einigen Publikationen der letzten Jahre gezeigt werden, dass auch bei Verwendung empirischer Potentiale

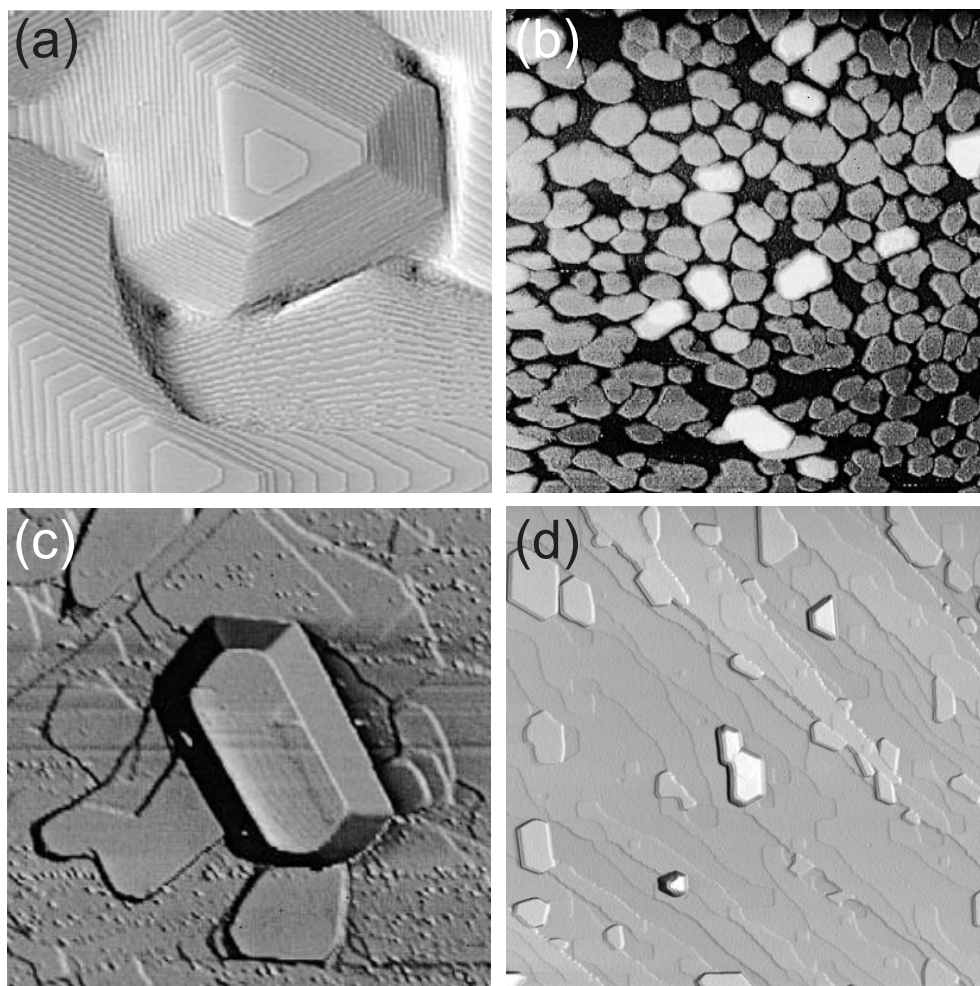


Abbildung 5.4: (a) „Klassischer“ ES-Effekt bei inorganischer Homoepitaxie: Inselwachstum von Pt auf Pt(111). STM-Bild, $165 \times 165 \text{ nm}^2$.^[80] (b) Inselwachstum (Stranski-Krastanov) von PTCDA auf Cu(110). Die Bereiche zwischen den Inseln sind mit 2 ML PTCDA bedeckt. STM-Bild, $1.4 \times 1.4 \text{ }\mu\text{m}^2$.^[68] (c) Inselwachstum (Stranski-Krastanov) von PTCDA auf Cu(111). STM-Bild, $1.4 \times 1.4 \text{ }\mu\text{m}^2$.^[68] (d) Inselwachstum (Volmer-Weber) von PTCDA auf KBr(001). Die Bereiche zwischen den Inseln sind nicht bedeckt. FM-AFM-Bild, $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$.^[33]

sinnvolle Studien des Wachstums organischer Moleküle möglich sind.^[57, 56, 88]

In diesem Kapitel werden Rechnungen zur Diffusions- und Stufenkantenbarriere für ein PTCDA-Molekül auf einem PTCDA-Kristall vorgestellt. Alle Energien sind mit Hilfe empirischer Potentiale berechnet worden. Die hier verwendete Methode sollte auch für andere molekulare Systeme anwendbar sein.

5.2 Rechnungen

Um eine PTCDA-Einkristalloberfläche zu modellieren, wurde eine starre Zelle aus drei Lagen von PTCDA-Molekülen in α -Modifikation implementiert. Hierzu wurden die kristallographischen Daten von Ogawa *et al.* benutzt.[32] Die optimale Position und Orientierung für ein zusätzliches, einzelnes, starres Molekül auf der obersten Lage wurde mit Hilfe eines Gradientensuchverfahrens [70] bestimmt. Hierzu wurden alle sechs Freiheitsgrade des starren Moleküls variiert (drei Translations- und drei Rotations-Freiheitsgrade.) Die Diffusionsbarriere E_D wurde dann durch Bestimmung des Pfades niedrigster Energie (MEP¹) für dieses zusätzliche Molekül zwischen äquivalenten optimalen Positionen in benachbarten Einheitszellen berechnet. Hierzu wurde der „nudged elastic band“ - Algorithmus benutzt.[89]. Interne Freiheitsgrade wie Verbiegung des Moleküls sind hier vernachlässigt, ebenso wie denkbare „kooperative“ Mechanismen, die die Bewegung mehrerer Moleküle erfordern. Diese Vereinfachungen waren nötig, um das Problem rechnerisch klein zu halten. Sie haben aber zur Folge, dass alle Energiebarrieren, die im Rahmen dieser Rechnungen gefunden wurden, nur eine obere Grenze für die Abschätzung der wahren Werte sein können.

Alle potentiellen Energien wurden mit Hilfe empirischer, Lennard-Jones(LJ)-ähnlicher Paarpotentiale berechnet. Die entsprechenden Parameter stammen aus dem Parametersatz des AMBER-Kraftfeldes.[52, 54, 53] AMBER benutzt ein 6-12 LJ-Potential, die Energie ist

¹engl. minimum energy path

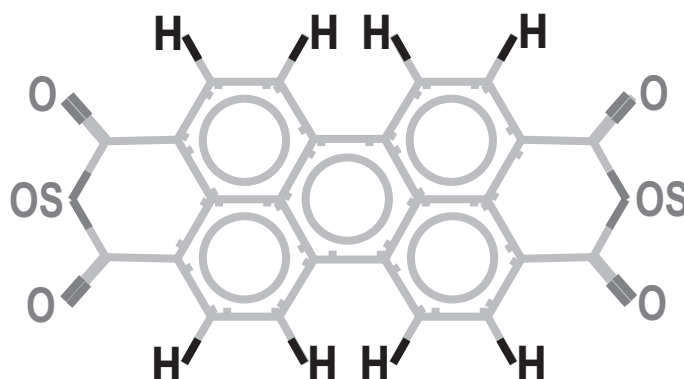


Abbildung 5.5: PTCDA-Molekül ($C_{24}O_6H_8$, vgl. Kapitel). Die beiden mit OS bezeichneten Sauerstoff-Atome haben etwas andere Parameter im AMBER-Kraftfeld als die mit O bezeichneten. Alle hier nicht speziell mit Buchstaben versehenen Atome sind Kohlenstoff-Atome, jeweils mit äquivalenten LJ-Parametern.

Tabelle 5.1: Parameter der Atome im PTCDA-Molekül, gegeben durch das AMBER-Kraftfeld.

Atom	AMBER Atomtyp	$r^*(\text{nm})$	$\epsilon(\text{kcal/mol})$
C	C/CA	0.185	0.12
O	O	0.160	0.20
O	OS	0.160	0.15
H	H	0.100	0.02

gegeben durch

$$E_{LJ} = \sum_{i,j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]; \quad (5.1)$$

hierbei bezeichnen i und j alle Paare von Atomen im Abstand R_{ij} im PTCDA-Substrat (i) bzw. im einzelnen PTCDA-Molekül obendrauf (j). A_{ij} and B_{ij} sind durch die Parameter r^* und ϵ spezifiziert, die AMBER jedem Atomtyp zuweist (siehe Tabelle 5.1). Abb. 5.5 zeigt die Atomtypen der Atome auf einem PTCDA-Molekül nach AMBER. Die Kombinationsregeln für ein Atompaar sind

$$A_{ij} = \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^{12} \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (5.2)$$

$$B_{ij} = 2 \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^6 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (5.3)$$

PTCDA ist ein polares Molekül, daher muss die elektrostatische Wechselwirkung ebenfalls berücksichtigt werden. Zur Berechnung der elektrostatischen Energie wurden den einzelnen Atomen Partialladungen zugewiesen; hierzu wurde die Software Hyperchem benutzt. Die Dielektrizitätskonstante wurde mit $\epsilon_r = 3.2$ angenommen, dieser Wert wurde experimentell als Durchschnittswert für PTCDA bestimmt.[90] Die gesamte elektrostatische Energie ergibt sich dann als Summe über alle Paare geladener Atome.

Für alle Rechnungen wurde die Software Powergrid[55] benutzt. Die hier beschriebene Methode ist bereits benutzt worden, um Energiebarrieren für ein anderes System aus organischen Molekülen zu berechnen.[91]

5.3 Ergebnisse

Die Berechnung des MEP für ein PTCDA-Molekül von seiner energetisch günstigsten Position innerhalb einer PTCDA-Einheitszelle zur äquivalenten Position in der benachbarten ergibt eine Diffusionsbarriere von $E_D = 80$ meV. Der MEP und die potentielle Energie des Moleküls entlang dieses Pfades sind in Abb. 5.6 gezeigt. Man beachte, dass die energetisch günstigste Position des Moleküls nicht der Position in der kristallinen Struktur entspricht. Dies ist aber insofern leicht zu verstehen, als die Energielandschaft für ein einzelnes Molekül sich natürlich von der einer kompletten molekularen Lage unterscheidet.

In einer zweiten Rechnung wurde die Stufenkantenbarriere für ein Molekül bestimmt. Das Modellsystem wurde um eine „halbe“ vierte Lage auf den bisherigen dreien erweitert. Wieder wurde der MEP berechnet, diesmal über die molekulare Einfachstufe hinweg. Diesmal ergibt sich eine recht hohe Barriere, wie in Abb. 5.7 gezeigt. Kurz vor der Stufe fällt die Energie ab: Das Molekül gewinnt Energie, wenn es in die Stufe eingebaut wird. Um die Stufe

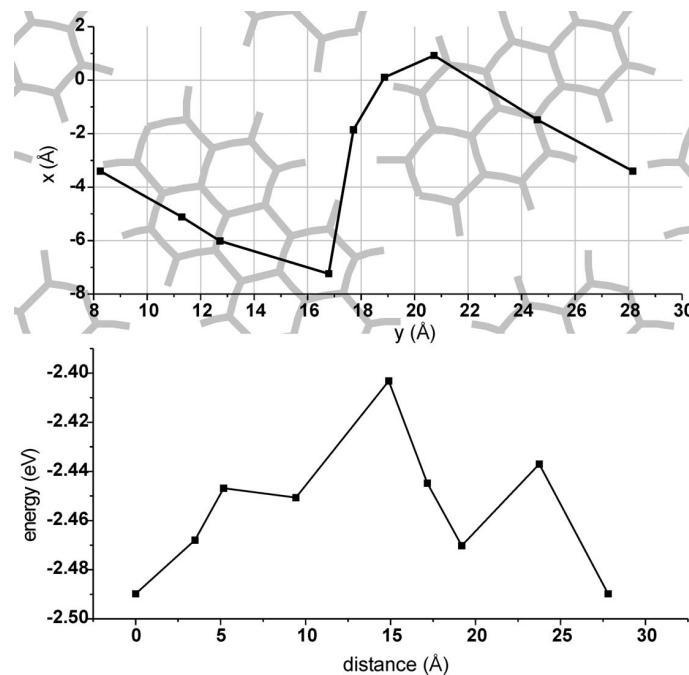


Abbildung 5.6: MEP für den Schwerpunkt (oben) und potentielle Energie entlang dieses Pfades (unten) für ein PTCDA-Molekül auf drei Lagen PTCDA in der (102)-Ebene der α -Kristallmodifikation. Die Moleküle der obersten Lage sind in Grau dargestellt. Der MEP ergibt eine Diffusionsbarriere für das einzelne Molekül von $E_D = 80$ meV.

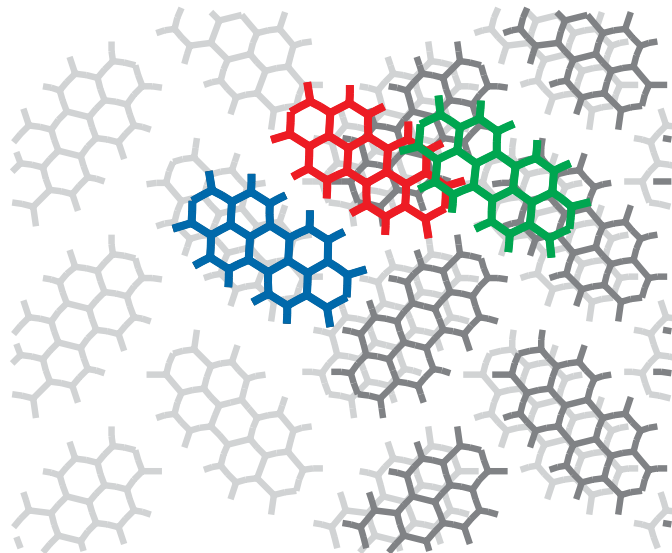
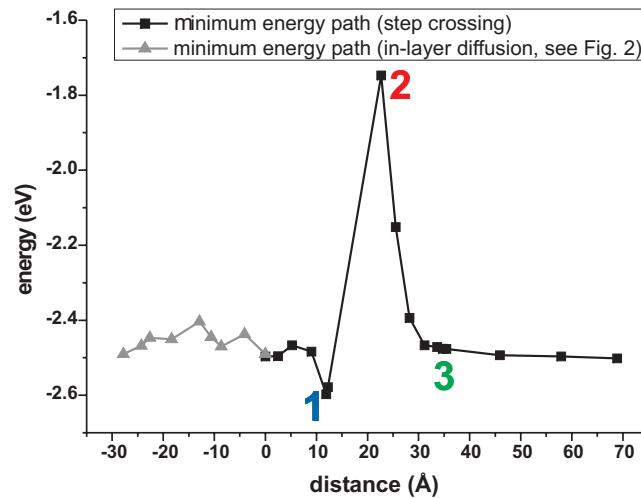


Abbildung 5.7: Potentielle Energie entlang des MEP eines PTCDA-Moleküls über eine PTCDA-Stufenkante. Die Stufenkantenbarriere beträgt $E_S = 750$ meV. Ebenfalls gezeigt ist der MEP für Diffusion innerhalb derselben molekularen Lage (vgl. Abb. 5.6). Der untere Teil der Abbildung zeigt einige Schnappschüsse des PTCDA-Moleküls an drei wichtigen Positionen: (1) in die Stufe eingebaut, (2) auf der Kante, (3) auf der oberen Terrasse (dunkelgraue Moleküle).

zu überschreiten, muss das Molekül eine Energiebarriere von $E_S = 750$ meV überwinden. Die Zahl der Lagen für das Modell $n = 3$ wurde so gewählt, dass die Adsorptionsenergie für ein Molekül auf der $(n+1)$ -ten Lage genauso groß war wie für ein Molekül auf der n -ten Lage; dies war für $n < 3$ nicht der Fall.

5.4 Diskussion

Um eine Anschauung der hier berechneten Energiebarrieren zu bekommen, ist es nützlich, das Konzept einer *Einsatztemperatur*[80] einzuführen. Für einen kinetischen Prozess lässt sich diese definieren als die Temperatur, bei der ein Prozess einmal pro Sekunde stattfindet. Setzt man ein Arrhenius-Verhalten der Frequenz $\nu(T)$, mit der ein thermisch aktivierter Prozess stattfindet, an,

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5.4)$$

lässt sich diese Einsatztemperatur leicht berechnen. Nimmt man eine Standard-Versuchsfrequenz [80, 91] von $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ an, berechnen sich aus den vorher gefundenen Energiebarrieren Einsatztemperaturen von 33 K für die Diffusion und 315 K für die Überquerung einer Stufe. Dies impliziert eine hohe Mobilität der PTCDA-Moleküle bei interessanten Temperaturen (um 300 K). Dagegen findet Transport zwischen den Lagen fast gar nicht statt: Sogar bei einer Temperatur von 500 K ist das Verhältnis der Raten für Diffusion innerhalb einer Lage zum Transport zwischen den Lagen 5×10^6 . Mit anderen Worten: Fünf Millionen mal prallt ein Molekül an einer Stufenkante ab, bevor es sie überschreitet.

Diese Vorhersagen sind konsistent mit Wachstumsexperimenten: Dampft man PTCDA auf nicht leitende KBr(001)-Oberflächen auf,[33, 74] so zeigt PTCDA dreidimensionales Wachstum. Schon bei kleiner Bedeckung wachsen kristalline Inseln mit einer Höhe von mindestens drei Lagen; eine benetzende Lage von PTCDA kann nicht beobachtet werden. Auf Metalloberflächen ist das Verhalten anders:[68, 81] Dort findet man Stranski-Krastanov-Wachstum, das dreidimensionale Wachstum von Inseln setzt erst ein, nachdem sich zwei geschlossene Moleküllagen gebildet haben. Deren epitaktische Struktur deutet jedoch auf eine starke Wechselwirkung mit dem Substrat hin, die in den hier besprochenen Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Das anfängliche Lage-für-Lage-Wachstum widerspricht dieser theoretischen Studie also nicht.

Die kleine Diffusionsbarriere von $E_D = 80 \text{ meV}$ weist auch auf die Anwesenheit mobiler PTCDA-Moleküle hin, falls die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Dies findet sich z.B. in rastersondenmikroskopischen Untersuchungen wieder: Bei der Aufnahme hochauflösender Bilder der obersten Moleküllage werden diese Bilder oft „streifig“, wie in der Arbeit von Mativetsky *et al.* [74] beschrieben. Die Autoren erklären dieses Verhalten mit mobilen Molekülen, die auf der obersten Lage der Molekülkristallite umher diffundieren.

Trotz des zugegeben recht grob vereinfachenden Modells sind die Ergebnisse also mit experimentellen Ergebnissen durchaus konsistent. Die Genauigkeit der errechneten Werte für die Energiebarrieren E_D und E_S ist nur schwer abzuschätzen, zumal Prozesse wie Verbiegung des Moleküls, die die Barrieren verringern könnten, vernachlässigt sind. Auch die hier betrachtete Überquerung einer Stufenkante ist nur der einfachste denkbare Fall. Geringer wird die Barriere sicherlich für die Überquerung einer Kristallit-Facette. Man beachte jedoch: Die Adsorptionsenergie für ein PTCDA-Molekül, die sich aus dem in diesem Kapitel vorgestellten Ansatz ergibt, beträgt $E_{ad}^{th} \approx 2.5$ eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Experimenten aus unserer Arbeitsgruppe: Thermische Desorptionsspektroskopie [92] ergibt eine Adsorptionsenergie von $E_{ad}^{exp} = 2.2$ eV.

Die hier vorgestellte Methode scheint also geeignet für molekulare Systeme. Effekte beim Wachstum organischer Moleküle sollten sich so erklären und voraussagen lassen.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind in [43] erschienen. Fast zeitgleich wurde eine Arbeit publiziert, [93] in der dieselben Energiebarrieren mit einem anderen Kraftfeld berechnet wurden, mit vergleichbaren Ergebnissen von 0,71 eV bzw. 0,95 eV (die Autoren unterscheiden zwei Typen von Stufenkanten) für die Stufenkantenbarriere.

6 Organische Nanodrähte: DiMe-PTCDI auf Alkalihalogeniden

Puppen sind wir, von unbekannten Gewalten am Draht gezogen.

G. Büchner, *Dantons Tod*

6.1 Einleitung

Die Untersuchungen an organischen Halbleitermolekülen mit Rastersondenmethoden findet seit Jahrzehnten zu einem großen Teil auf Metall- oder Halbleitersubstraten statt. Dies kann zwar zur generellen Demonstration bestimmter Effekte und Möglichkeiten dienen, kann aber nicht der Weisheit letzter Schluss sein: Leitende oder halbleitende Substrate beeinflussen maßgeblich die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle, die man ja eigentlich untersuchen möchte. Will man wirklich ein Bauteil aus einem einzigen organischen Molekül bauen, ein sogenanntes „single molecule device“, wird man gezwungen sein, die Bauteile und definierte elektrische Kontakte auf elektrisch isolierenden Substraten zu verankern, an die die Moleküle nur schwach gekoppelt sind.

Dieses Ziel wird seit einigen Jahren von verschiedenen Gruppen auf der Welt verfolgt. Der Ansatz ist zunächst, wie immer in der Grundlagenforschung, einfache Modellsysteme zu untersuchen, um daraus Rückschlüsse auf generelle Konzepte zu ziehen. Solche einfachen Modellsysteme für isolierende Substrate sind die auch in dieser Arbeit untersuchten Alkalihalogenid-Kristalle KBr und NaCl. Natürlich wird kein vernünftiger Mensch auf die Idee kommen, ein elektronisches Bauteil auf einem Salzkristall bauen zu wollen. Um jedoch generell das Verhalten organischer Moleküle zu untersuchen, bieten sich diese Substrate auf Grund ihrer einfachen Struktur und nicht zuletzt auch wegen ihrer wenig aufwendigen Präparation dennoch an.

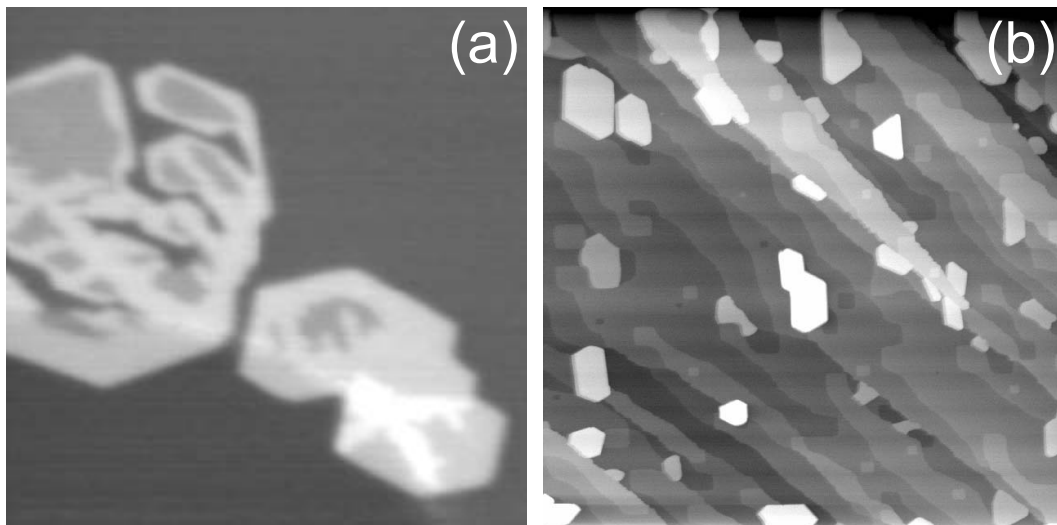


Abbildung 6.1: Typische Inseln der prototypischen organischen Halbleitermoleküle C_{60} (a) und PTCDA (b). C_{60} bildet fraktale Inseln mit einer Höhe von 2 Moleküllagen, PTCDA zeigt dreidimensionales Wachstum und bildet hexagonale Kristallite, die bis zu 30 Lagen hoch sind.

Obwohl mit dem FM-AFM eigentlich ein sehr gutes und mächtiges Werkzeug zur Untersuchung von Molekülen auf Isolator-Substraten zur Verfügung steht, gibt es noch einige Schwierigkeiten zu überwinden: Die meisten bisher untersuchten organischen Moleküle sind sehr mobil auf den Isolator-Oberflächen. Es dauerte, selbst nachdem die Abbildung von Isolatoren mit atomarer Auflösung schon Standard war, noch mehrere Jahre, bis die Abbildung von Molekülen auf Isolatoren mit dem FM-AFM überhaupt gelang.[65, 66] In der Folge wurde die Methode FM-AFM benutzt, und das Wachstum prototypischer organischer Halbleitermoleküle auf KBr(001) zu studieren, z.B. von C_{60} [67, 94] oder PTCDA. [33, 34, 74]

Für diese Systeme geben die Resultate zwar Einblick in die Wachstums-Mechanismen, sind aber ansonsten nicht sehr viel versprechend, da das beobachtete Wachstum relativ komplexe, dreidimensionale Strukturen zeigt. Abb. 6.1 zeigt typische FM-AFM-Bilder der von diesen beiden Molekülen auf KBr(001) gebildeten Inseln. Bringt man die Moleküle bei Raumtemperatur auf die Oberfläche auf, bildet C_{60} fraktale Inseln mit einer Höhe von meist zwei molekularen Lagen, PTCDA-Inseln sind meist kompakte, hexagonale, oben abgeflachte Pyramiden mit einer Höhe von bis zu 30 Lagen.

Eine gute experimentelle Kontrolle des Wachstums ist in beiden Fällen nur schwer zu erzielen. Für PTCDA kann das Wachstum beeinflusst werden,[74] indem man das KBr-

Substrat durch Elektronenbeschuss und Heizen nanostrukturiert.[73] Auch in diesem Fall bleibt das Wachstum selbst für geringe Mengen an Molekülen dreidimensional. Im Hinblick auf elektronische Bauteile wäre Wachstum in niedrigeren Dimensionen wünschenswert, also zweidimensional in einer (sub-) Monolage von Molekülen oder sogar eindimensional,[95] als Molekülkette.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Wachstum eines anderen Modell-Moleküls für organische Halbleiter, DiMe-PTCDI. Das Molekül ist dem PTCDI recht ähnlich, besitzt aber etwas andere funktionelle Gruppen und daher eine weniger ausgeprägte interne Ladungsverteilung als dieses. Zum Vergleich: Die kurze Seite (Sauerstoffgruppen) der PTCDI-Moleküle tragen insgesamt jeweils eine Partialladung (vgl. Abschnitt 2.5.3) von etwa $-1 e$, für DiMe-PTCDI sind es nur $-0,7 e$ (berechnet mit Hyperchem). Die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen ist weniger stark als für PTCDI; die Hoffnung lag nahe, dass für dieses Molekül Strukturen wachsen könnten, die niedrigdimensional sind und nicht die dreidimensionale Festkörperstruktur aufweisen. Untersuchungen mit dem FM-AFM (in diesem Kapitel rein topographisch) wurden daher auf zwei verschiedenen Substraten, KBr(001) und NaCl(001) durchgeführt. Ergänzt wird das Kapitel durch Kraftfeld-Rechnungen, die weiteren Aufschluss über die beobachteten Strukturen geben.

Für alle Experimente wurden Cantilever vom Typ NCL-PPP benutzt mit typischen Resonanzfrequenzen von $f_0 \approx 160$ kHz. Die Federkonstanten betrugen 30 - 40 N/m, es wurden Amplituden von 20-25 nm verwendet. Soweit nicht anders angegeben, wurden die hier gezeigten Bilder bei kleinen Frequenzverschiebungen von $\Delta f = -0,5$ Hz aufgenommen.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

6.2.1 DiMe-PTCDI auf KBr(001)

In den ersten Experimenten mit DiMe-PTCDI auf KBr wurde die Probe während des Aufdampfens der Moleküle auf Raumtemperatur gehalten. Abb. 6.2 zeigt typische Aufnahmen bei niedrigen (hier wurden etwa 0.1 ML Moleküle aufgedampft) und höheren Bedeckungen (etwa 1 ML). Die Moleküle scheinen auf dem KBr-Substrat sehr mobil zu sein; bei niedrigen Bedeckungen findet man nur selten Moleküle. Findet man welche, so formen sie dünne, lange molekulare Drähte. Der Draht in Abb. 6.2(a) ist fast 600 nm lang, weniger als 10 nm breit und weniger als 1 nm und damit zwei Moleküllagen hoch. Er folgt der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des KBr-Substrates. Der Draht ist zwischen zwei Stufenkanten der KBr(001)-Oberfläche

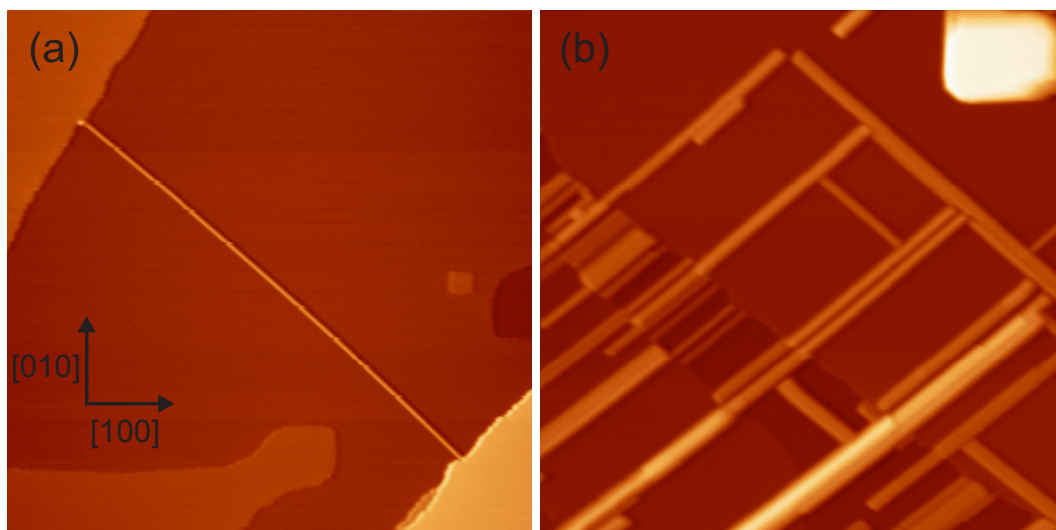


Abbildung 6.2: Zwei Bilder von DiMe-PTCDI auf KBr(001). Zwischen den Inseln kann KBr atomar aufgelöst abgebildet werden. (a) Niedrige Bedeckung, das Bild ist $600 \times 600 \text{ nm}^2$ groß. 0,1 ML Moleküle wurden auf die Probe aufgedampft, der hier gezeigte Draht ist fast 600 nm lang. Der Draht ist zwischen zwei KBr-Stufenkanten aufgespannt und folgt der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des KBr-Substrates. (b) Höhere Bedeckung (1 ML), die Größe des Bildes ist $300 \times 300 \text{ nm}^2$. Die Drähte sind höher und breiter als bei niedriger Bedeckung. Die Länge ist auch hier oft durch KBr-Stufenkanten begrenzt. Diese laufen hier meist in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, daher neigen die Drähte offensichtlich dazu, senkrecht zu den Stufen in $[110]$ -Richtung zu wachsen. Nur auf der großen Terrasse oben rechts im Bild läuft ein langer Draht in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. In der rechten oberen Ecke ist ein hoher Molekül-Kristallit zu sehen.

aufgespannt; dies war immer der Fall für Drähte, die bei niedrigen Bedeckungen gefunden wurden.

Bei höheren Bedeckungen, wie in Abb. 6.2(b) gezeigt, treten viele dieser molekularen Nanodrähte auf. Sie sind höher und breiter als die bei niedriger Bedeckung gefundenen, ihre Länge wird stark durch die Distanz zwischen den KBr-Stufenkanten beeinflusst. In diesem Bild ist die Bevorzugte Wachstumsrichtung die $[110]$ -Richtung. Dies ist insofern recht intuitiv, als die meisten KBr-Stufen bei dieser speziellen Probe senkrecht dazu in $[1\bar{1}0]$ -Richtung laufen. Offenbar suchen die Drähte den kürzesten Weg über die KBr-Terrassen zwischen den Stufenkanten. Nichtsdestotrotz werden in einigen Fällen Stufenkanten von Drähten überwachsen. Auch treten Drähte auf, die der $[1\bar{1}0]$ -Richtung folgen; diese sind meist zwischen anderen, senkrecht dazu gewachsenen Drähten aufgespannt. Lose Enden,

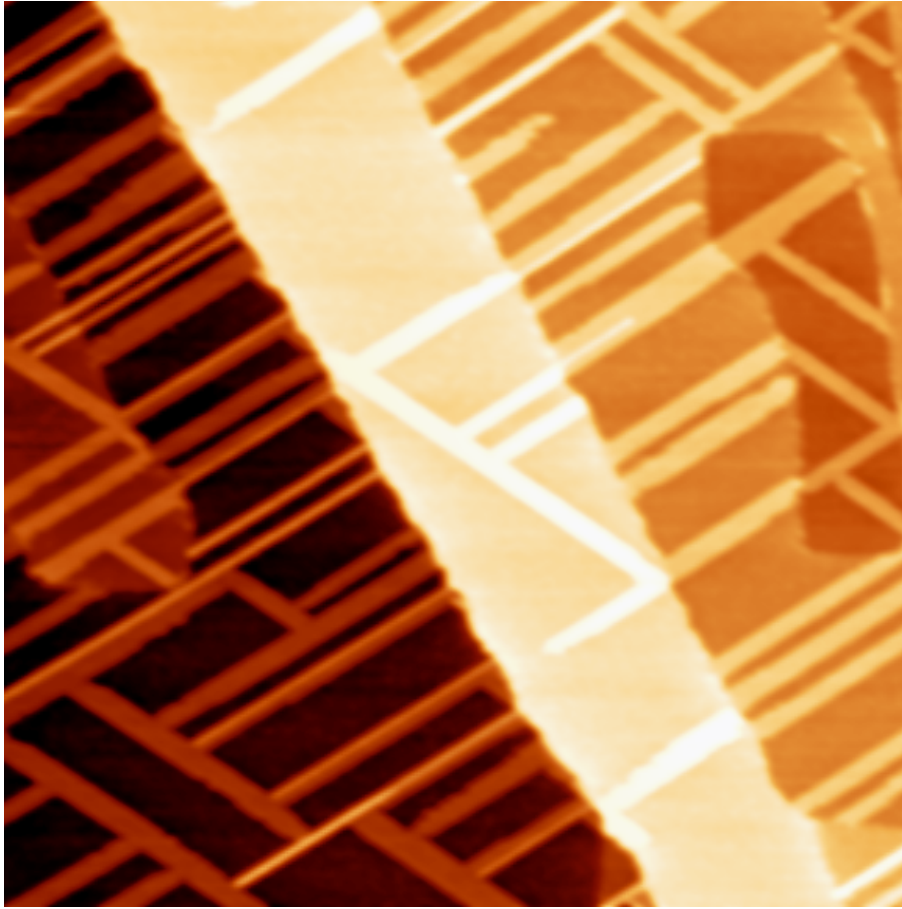


Abbildung 6.3: Das Bild zeigt molekulare Drähte aus DiMe-PTCDI, die Größe des Bildes beträgt $400 \times 400 \text{ nm}^2$. Im Unterschied zu Abb. 6.2 wurde hier die Probe während des Aufdampfens auf etwa 250 K gekühlt. Auf der kalten Probe beträgt die Höhe der Drähte meist nur eine Lage. Sie neigen immer noch zum Wachstum senkrecht zu den KBr-Stufenkanten. Man sieht jedoch, dass in Regionen, wo keine Richtung durch die Anwesenheit von Stufenkanten bevorzugt ist, beide Richtungen gleich häufig auftreten. Dies sieht man z.B. im linken, unteren Teil des Bildes; dort ist die Terrasse recht groß. Auch in der rechteckigen Grube rechts im Bild wachsen Drähte in beiden Richtungen. Hier folgen die Ränder der Grube der $[100]$ und der $[010]$ -Richtung, daher ist weder die $[110]$ - noch die $[1\bar{1}0]$ -Richtung für das Wachstum der Drähte bevorzugt.

also Drähte, die mitten auf einer Terrasse enden, sind sehr selten, die Stufenkanten scheinen den Drähten also Stabilität zu geben.

Um das Wachstum der Drähte auf seine Temperaturabhängigkeit zu untersuchen, wurde

die Probe während des Aufdampfens von Molekülen gekühlt. Im AFM selbst, also während der Messung, kann die Probe unglücklicherweise nicht gekühlt werden. Die Ergebnisse sind daher nicht sehr präzise, geben aber dennoch Aufschluss über das Verhalten der Moleküle bei tieferen Temperaturen. Während der Präparation wurde die Probe also bei etwa 250 K gehalten, etwa 0,3 ML DiMe-PTCDI wurden aufgedampft. Die Temperatur kann nicht genauer angegeben werden, da sie an der Probenoberfläche selbst nicht gemessen werden kann, sondern nur am Manipulator, auf dem sich die Probe während der Präparation befindet. Nach der Präparation wurde die Probe ins AFM gesetzt, stabile Messungen auf der sich erwärmenden Probe waren etwa 30 Minuten später möglich.

Abb. 6.3 zeigt ein sehr schönes Netzwerk aus molekularen Drähten; in diesem Fall waren die Drähte meist nur eine Lage hoch. Das Überwachsen von Stufenkanten tritt bei tieferen Temperaturen nur selten auf. Die [110]-Richtung ist für das Wachstum der Drähte immer noch bevorzugt. Auf einer größeren Terrasse und in einer rechteckigen Grube wachsen die Drähte in beiden Richtungen, da hier keine Richtung durch die Anwesenheit von Stufenkanten favorisiert ist.

Die Serie der Bilder in Abb. 6.4 zeigt, wie stark die Orientierung und die Stabilität der DiMe-PTCDI-Drähte auf KBr(001) durch die Anwesenheit von Stufenkanten des Substrates beeinflusst wird. Die Substratpräparation ist bei diesen Experimenten sehr gut gelungen, die KBr-Probe ist sehr flach und weist nur wenige Stufenkanten auf. Die Breite der Terrassen lag hier typischerweise bei über einem μm .

Alle vier Bilder zeigen einen Bereich von $300 \times 300 \text{ nm}^2$, innerhalb dessen keine Stufenkante zu sehen ist. Die Bilder sind nacheinander aufgenommen, das erste Bild etwa 30 Minuten nach Aufdampfen von etwa 0,3 ML DiMe-PTCDI, diesmal wieder auf eine Probe bei Raumtemperatur. Die Drähte in diesen Bildern scheinen sehr diffus, ein Zeichen für die große Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche. Jeder hier gezeigte Scan dauerte etwa 20 Minuten. Innerhalb dieser Zeit bildet sich aus der hier gezeigten Gruppe von Molekülen zunächst ein geschlossenes Rechteck. Dann verschwinden nach und nach die an das Rechteck angrenzenden Drähte. Innerhalb des rechteckigen „Käfigs“ aus Molekülen ist eine kleine molekulare Insel gefangen. Ihre Form ist in allen vier Bildern unterschiedlich, zusätzlich wandert sie innerhalb des Käfigs hin und her und scheint also auf der Oberfläche sehr mobil zu sein.

Leider war es bei all diesen Messungen nicht möglich, molekulare Auflösung auf den Nanodrähten zu erzielen. Bei Raumtemperatur waren selbst auf gestuften Oberflächen die Drähte zu schmal, zu hoch und zu instabil, um ihrer interne Struktur mit hoher Auflösung

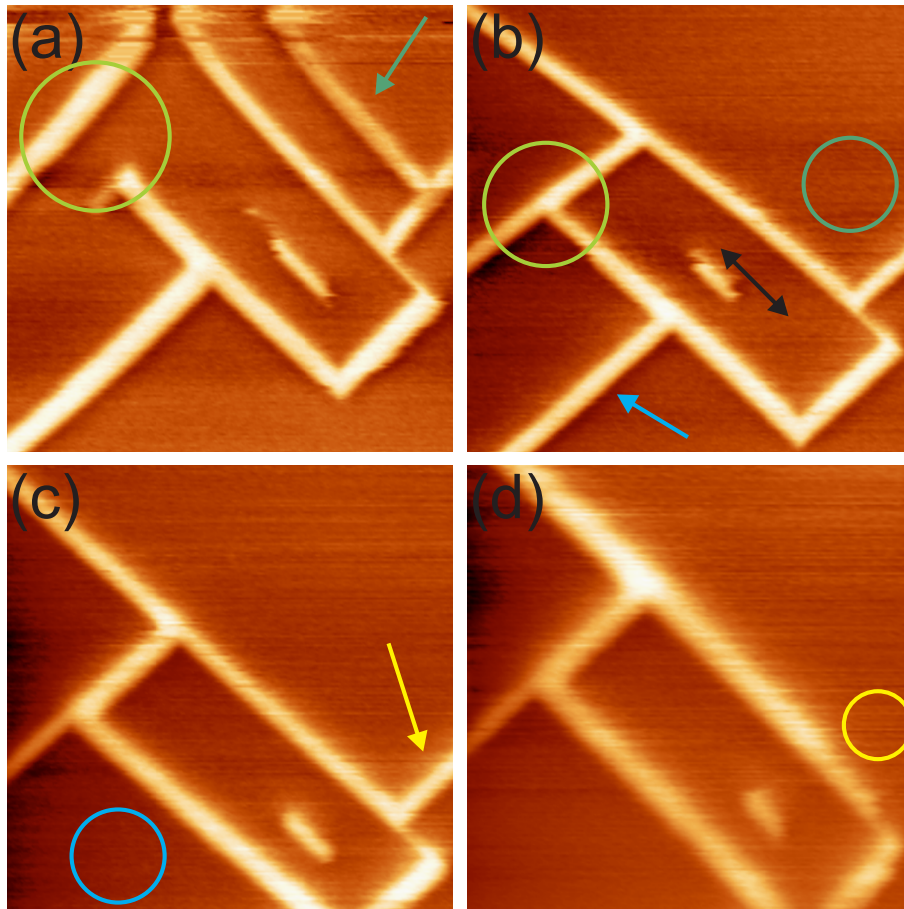


Abbildung 6.4: Die Serie von Bildern (a) bis (d) zeigt molekulare Drähte aus DiMe-PTCDI auf einer sehr wenig gestuften KBr(001)-Oberfläche. Die Größe jedes Bildes ist $300 \times 300 \text{ nm}^2$; die Breite der KBr-Terrassen auf der Probe beträgt über $1 \text{ }\mu\text{m}$, innerhalb der Bilder sind keine Stufenkanten zu sehen. Die Bilder sind kurz nach der Deposition von etwa 0,3 ML Molekülen aufgenommen, der Scan eines Bildes dauerte etwa 20 Minuten. Die Verzerrungen im oberen Teil des ersten Bildes sind durch Piezo-Kriechen kurz nach dem Annähern der Probe bedingt. Die Entwicklung des molekularen Drahtnetzwerkes lässt sich hier gut verfolgen, auch mit Hilfe der eingezeichneten bunten Pfeile und Kreise. Ein Pfeil markiert jeweils ein Feature, das im nächsten Bild (durch den gleichfarbigen Kreis markiert) verschwunden ist. Der kleine Draht im Innern des Rechtecks (schwarzer Doppelpfeil) ist innerhalb seines „Käfigs“ gefangen und ändert von Bild zu Bild seine Position und Form. Alle Drähte erscheinen sehr diffus, auch dies ist ein Hinweis auf die hohe Mobilität der Moleküle.

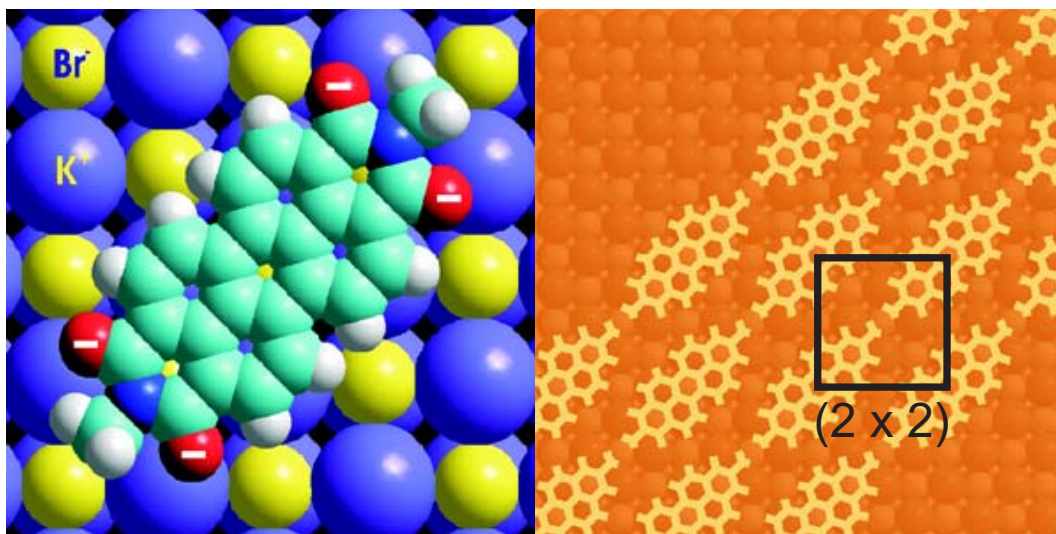


Abbildung 6.5: Modell des Monolagen-Wachstums von DiMe-PTCDI-Drähten auf KBr(001). Das linke Bild zeigt die vermutete, energetisch günstigste Position eines einzelnen Moleküls. Diese Position ist aus Gründen der Elektrostatik intuitiv, die dominierende Ladung auf dem Molekül ist durch die Elektronegativität der Sauerstoff-Atome gegeben. In der hier skizzierten Position passt diese negative Ladung gut zur positiven der K^+ -Ionen. Aus dieser Position, der klar bevorzugten [110]-Richtung der Drähte und der Vermutung einer möglichst dichten Packung der Moleküle ergibt sich eine (2×2) -Überstruktur, wie im rechten Bild gezeigt.

abzubilden. Mit den flachen etwas breiteren Drähten, die sich auf der kalten Probe bildeten, wäre dies vielleicht eher möglich gewesen, hier waren jedoch schon die Übersichtsmessungen auf der auftauenden Probe problematisch genug.

Dennoch konnte für das anfängliche Monolagen-Wachstum der Moleküldrähte ein überzeugendes Modell gefunden werden, wie in Abb. 6.5 gezeigt. Die vermutete, energetisch günstigste Position eines einzelnen Moleküls auf der KBr(001)-Oberfläche ergibt sich aus elektrostatischen Überlegungen. Diese Wechselwirkung sollte ohnehin für ein polares Molekül auf der polaren Oberfläche eines ionischen Kristalls die dominierende sein. Ähnlich wie das verwandte Molekül PTCDA hat auch das DiMe-PTCDI eine interne Ladungsverteilung, die wesentlich durch die Elektronegativität der vier Sauerstoff-Atome bestimmt ist. Der Abstand der negativen Sauerstoff-Atome korrespondiert sehr gut mit dem Abstand der nächst-benachbarten, positiven Kaliumionen auf der KBr(001)-Oberfläche, was als energetisch günstigste Position folgendes ergibt: Das Molekül ist mit seiner Längsachse entlang der [110]-Substratrichtung ausgerichtet, sein Massenschwerpunkt befindet sich „on top“

auf einem Bromion. Ausgehend davon lässt sich nun für das molekulare Arrangement eine einfache (2×2)-Überstruktur vermuten, innerhalb derer jedes Molekül seine energetisch günstigste Position einnimmt. Ansonsten sind die Moleküle dicht gepackt; die Ausrichtung der einzelnen Moleküle bestimmt auch die Ausrichtung des molekularen Verbundes: als Draht entlang der $[110]$ -Richtung des Substrates.

Dieses Modell ist auch konsistent mit der Affinität der Nanodrähte zu KBr-Stufenkanten. Für KBr(001) zerbrechen alle Stufenkanten, auch wenn sie auf größerer Längenskala der $[110]$ oder einer anderen Substratrichtung folgen, mikroskopisch in $[100]$ - und $[010]$ -Kinken. In der vorgeschlagenen Konfiguration passen die Moleküle perfekt in eine solche Kinke, die K^+ -Ionen der Stufe sind nahe an den negativen Sauerstoff-Atomen des Moleküls. Es scheint also plausibel, dass der Draht durch die Bindung an Stufenkanten deutlich stabilisiert wird.

6.2.2 DiMe-PTCDI auf NaCl(001)

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimente fortzusetzen und das Wachstum von DiMe-PTCDI auf einem anderen ionischen Substrat, NaCl(001), weiter zu untersuchen, erschien aus mehreren Gründen interessant und sinnvoll. Zunächst einmal ist es naheliegend, dass auf einem dem KBr so ähnlichen Substrat auch das vorher beobachtete niedrigdimensionale Wachstum von Drähten auftreten sollte. Auf der anderen Seite muss man zugeben: Die Drähte auf dem KBr sind schon sehr instabil, insbesondere dann, wenn es einmal darum gehen sollte, dieses System als Template für weitergehende Untersuchungen in Hinblick auf das Fernziel „molekulare Elektronik“ zu verwenden.

Hier fällt besonders ein Punkt auf: Erfahrungsgemäß sind molekulare Schichten insbesondere dann stabil, wenn die Moleküle eine dicht gepackte Anordnung aufweisen. Die im Modell für das Wachstum von DiMe-PTCDI auf KBr(001) vorgeschlagene (2×2)-Überstruktur ist mit einer Einheitszellengröße von $1,32 \times 1,32 \text{ nm}^2$ nicht besonders dicht gepackt, der Flächenbedarf pro Molekül beträgt $1,742 \text{ nm}^2$. Zum Vergleich: Auf Ag(110) wachsen Monolagen von DiMe-PTCDI in einer ähnlichen, aber deutlich dichter gepackten Brickwall-Struktur mit einem Flächenbedarf von nur $1,41 \text{ nm}^2$ pro Molekül.^[47] Die Idee ist also, den Molekülen ein Substrat mit derselben elektrostatischen Bindungsmöglichkeit anzubieten, dessen Gitter aber eine kleinere Einheitszelle aufweist und so den Molekülen eine dichtere Packung ermöglicht. Zur Erinnerung: Die Gitterkonstante von NaCl ist 562 pm, im Gegensatz zu 658 pm für KBr (vgl. Abschnitt 2.3.1). Dies sollte die Stabilität der molekularen Nanodrähte erhöhen und vielleicht auch die Aufnahme von Bildern mit molekularer

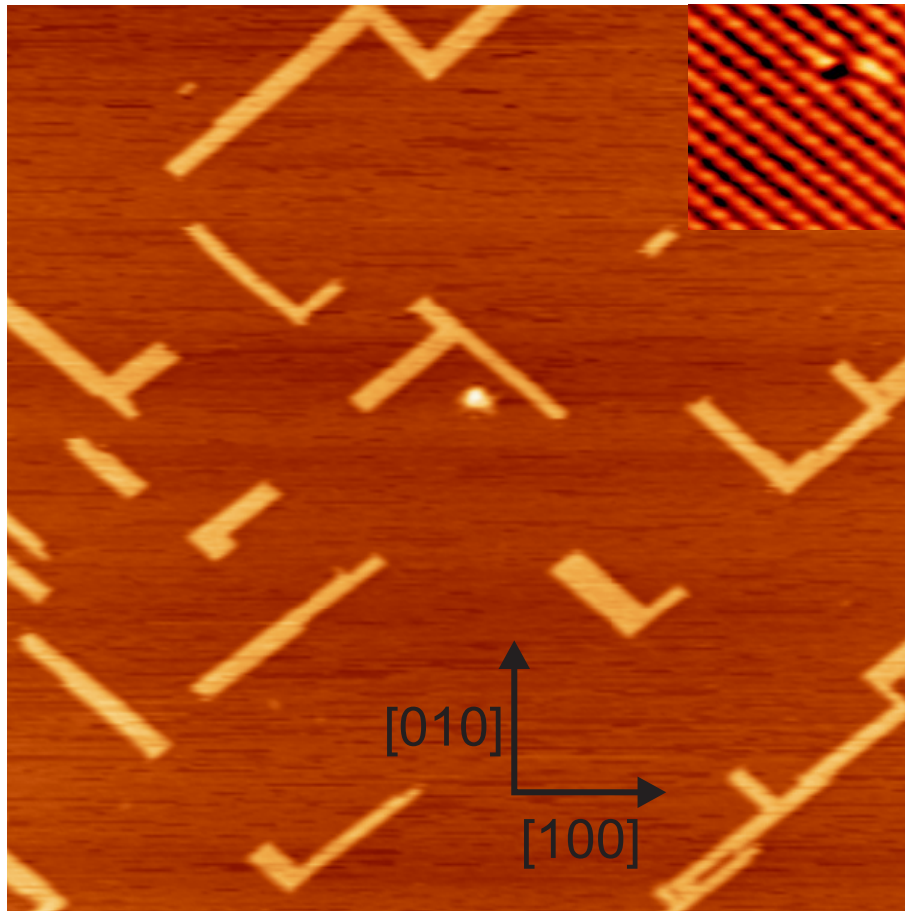


Abbildung 6.6: Das Bild zeigt molekulare Drähte aus DiMe-PTCDI auf NaCl(001) bei niedriger Bedeckung von etwa 0,2 ML. Die Größe des Bildes beträgt $400 \times 400 \text{ nm}^2$, Stufenkanten des NaCl-Substrates sind nicht zu sehen. Alle Drähte sind zwei molekulare Lagen hoch und entlang der $[110]$ - bzw. $[1\bar{1}0]$ -Substratrichtung orientiert. Die Drähte sind sehr stabil, beim Scan dieser Stelle über mehrere Stunden konnten keine Veränderungen beobachtet werden. Es gibt keine benetzende Moleküllage, zwischen den Drähten lässt sich das Substrat mit atomarer Auflösung abbilden (siehe Inset, $3 \times 3 \text{ nm}^2$).

Auflösung möglich machen. So könnte auch experimentell geklärt werden oder zumindest Hinweise gesammelt werden, ob das intuitive Modell für das Wachstum der Moleküle auf Alkalihalogeniden Sinn macht.

Im ersten Experiment wurde zunächst wieder wenig DiMe-PTCDI aufgedampft, etwa 0,2 ML. Auch auf diesem Substrat zeigt das Molekül das Wachstum von Nanodrähten (siehe Abb. 6.6). Die Drähte sind zwei molekulare Lagen hoch. Im Vergleich zu den Experimenten auf KBr(001) fällt auf, dass sie

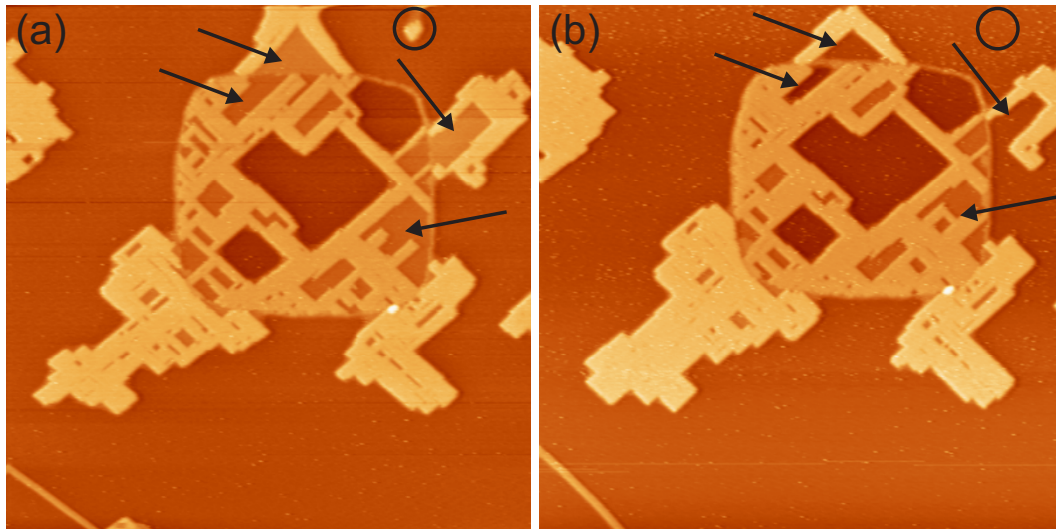


Abbildung 6.7: Die Bilder zeigen jeweils $500 \times 500 \text{ nm}^2$ große Bereiche einer mit etwa 2 ML DiMe-PTCDI bedeckten NaCl(001)-Oberfläche. Die beiden Scans wurden im zeitlichen Abstand von etwa einer halben Stunde aufgenommen. Die rechteckige, an den $[110]$ - bzw. $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Substratrichtungen ausgerichtete Struktur bleibt weiterhin erkennbar, im Unterschied zur niedrigeren Bedeckung gibt es hier jedoch nur noch wenige zwei Lagen hohe Drähte (z.B. unten links in den Bildern) und mehr kompakte Inseln mit verschiedenen hohen Bereichen, zwischen einer und vier Lagen. Die Monolagen-Bereiche sind allerdings nicht stabil, von Bild (a) nach Bild (b) zeigt sich ein „Dewetting“ dieser Bereiche (siehe Pfeile). Ein größeres Cluster (markiert durch den Kreis) verschwindet ebenfalls.

- auf NaCl(001) meist kürzer sind
- häufiger „um die Ecke“ wachsen
- und offensichtlich nicht unbedingt an Stufenkanten angebracht sein müssen: Im Bild sind alle Drähte in der Mitte einer Terrasse.

Auch auf NaCl gibt es keine benetzende Lage von Molekülen, überall zwischen den Drähten konnte atomare Auflösung des Substrates erzielt werden. Die Drähte sind sehr viel stabiler als auf KBr: Konnten dort beim Scan derselben Stelle stets Veränderungen an den Drähten beobachtet werden (vgl. Abb. 6.4), so blieb hier das Bild über Stunden das gleiche, selbst kleinere Features bleiben erhalten. Wie auf KBr, so sind auch auf NaCl die Drähte entlang der $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Substratrichtung orientiert.

Nach diesem vielversprechenden Experiment wurde die Bedeckung erhöht auf etwa 2 ML.

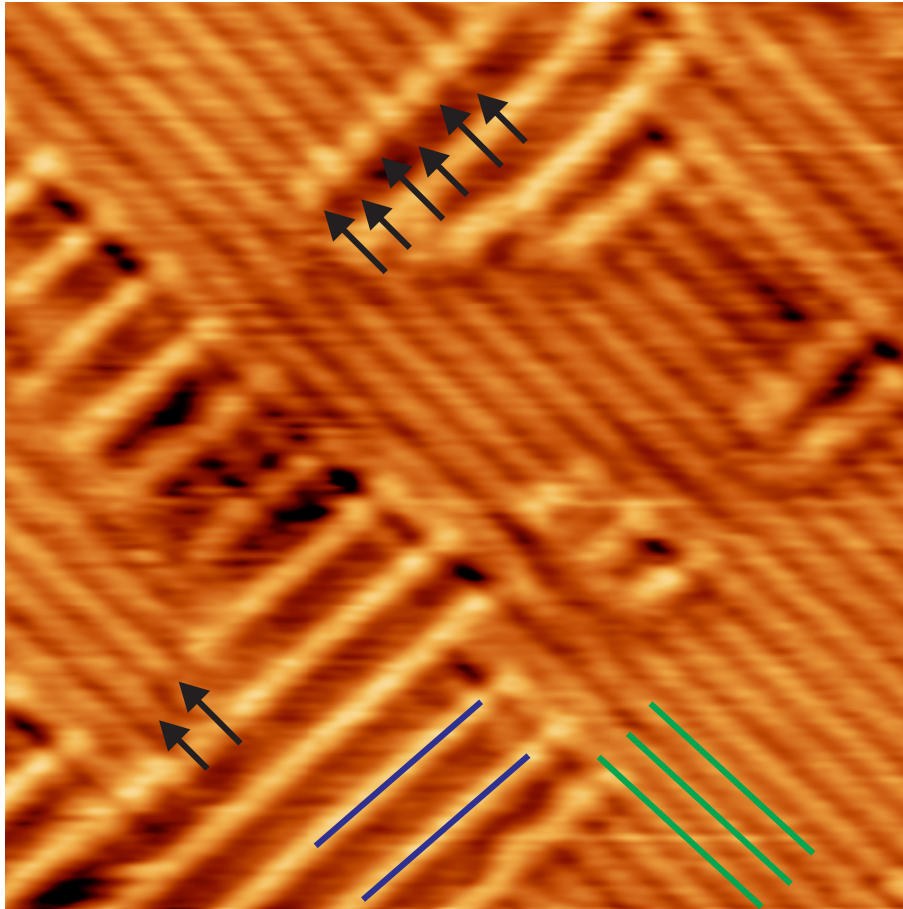


Abbildung 6.8: Molekulare Auflösung auf der obersten Lage einer drei Lagen hohen DiMe-PTCDI-Insel auf NaCl(001). Die Größe des Bildes ist $25 \times 25 \text{ nm}^2$, die verwendete Frequenzverschiebung ist $\Delta f = -5 \text{ Hz}$. Molekulare Reihen sind erkennbar, es gibt verschiedene Domänen, deren Molekülreihen jeweils senkrecht stehen. In den parallelen Reihen einer Domäne erscheint jede zweite Reihe kürzer, wie durch die Pfeile im Bild markiert; dies kann als Hinweis auf eine Brickwall-Anordnung der Moleküle gedeutet werden. Einige Domänen weisen den doppelten Abstand der Molekülreihen auf, wie unten rechts im Bild markiert. Wahrscheinlich ist dies durch die darunterliegenden Reihen bedingt, die vermutlich senkrecht dazu verlaufen.

Es zeigen sich beeindruckende Molekülinseln mit einer rechteckigen Grundstruktur, die fast an Luftbilder von rechteckig angelegten Städten erinnern (siehe Abb. 6.7). Innerhalb dieser Inseln tauchen mehrere Höhen zwischen einer und vier Lagen von Molekülen auf. Allerdings sind die Moleküle in der ersten Lage auf dem Substrat nicht über längere Zeit stabil, zumindest bei Raumtemperatur-Experimenten. Bei mehrfachem Scan derselben Stelle zeigt

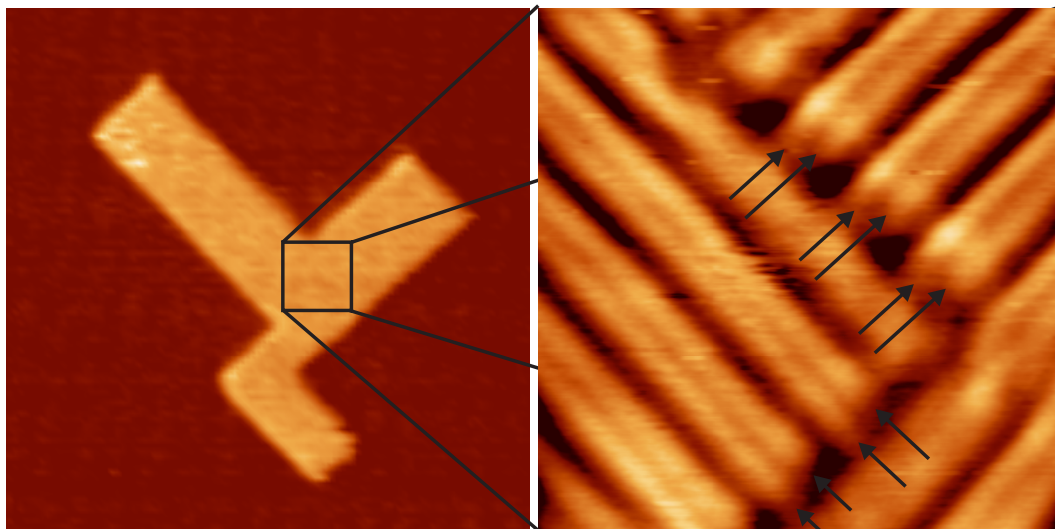


Abbildung 6.9: Das linke Bild zeigt einen $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Bildausschnitt mit drei zusammengewachsenen, zwei Moleküllagen hohen Nanodrähten aus DiMe-PTCDI. Der Bereich der Nahtstelle zwischen den einzelnen Drähten ist groß genug, um darauf zu scannen. Das rechte Bild zeigt den Zoom ($12 \times 12 \text{ nm}^2$) auf den links markierten Bereich mit Auflösung der molekularen Reihen bei $\Delta f = -5,5 \text{ Hz}$. Auf den Reihen lassen sich zum Teil durch eine zusätzliche Korrugation die einzelnen Moleküle erahnen. An der Nahtstelle erscheint, wie auch in der dritten Lage, jede zweite Reihe verkürzt (Pfeile im Bild). Dies stützt die These der im Modell vermuteten Brickwall-Wachstums von DiMe-PTCDI auf Alkalihalogenid(001)-Oberflächen.

sich, dass nach und nach die Monolagen-bedeckten Bereiche verschwinden und die Moleküle in höhere Lagen wandern. Dieser als „Dewetting“ bezeichnete Effekt ist auch von C_{60} auf KBr bekannt, auch hier ist die benetzende Lage instabil.[94]

Nachdem alle Bereiche mit Monolagen-Bedeckung verschwunden sind, sind die Inseln sehr stabil und groß genug, um darauf mit molekularer Auflösung scannen zu können, allerdings sind alle lateral ausreichend ausgedehnten Bereiche mindestens drei Lagen hoch. Aussagen über das initiale Wachstum sind also immer noch schwierig, da die dritte Lage sicherlich deutlich weniger vom Substrat beeinflusst ist.

Abb. 6.8 zeigt einen Bereich der obersten Lage einer aus 3 Lagen bestehenden Insel mit hoher Auflösung. Dieses Bild stützt das vorgeschlagene Modell einer Brickwall-Struktur aus molekularen Reihen. Wenn sich auch einzelne Moleküle nicht auflösen lassen, so kann man molekulare Reihen doch klar erkennen. Im Bild sind verschiedene Domänen mit jeweils senkrecht zueinander angeordneten Molekülreihen erkennbar, hier sind offenbar einzelne

Drähte zu einer Insel zusammengewachsen. An den Grenzen dieser Domänen lassen sich zum Teil Hinweise auf eine Brickwall-Struktur erahnen: Die Reihen erscheinen abwechselnd etwas länger bzw. kürzer, ein Hinweis, dass die Moleküle innerhalb der Reihe nicht genau nebeneinander, sondern leicht versetzt angeordnet sind.

Einige Domänen weisen den doppelten Abstand der Molekülreihen auf. Dies ist erklärbar durch die darunterliegenden Molekülreihen: Die Reihen mit doppeltem Abstand liegen wahrscheinlich senkrecht zu den darunterliegenden mit einfachem Abstand. Diese darunterliegenden Reihen lassen sich in einigen Bereichen ebenfalls erahnen.

Die Monolagen-bedeckten Bereiche sind, wie bereits erwähnt, nicht stabil genug, um sie mit molekularer Auflösung abzubilden. Die drei oder mehr Lagen hohen Bereiche auf den Inseln lassen andererseits weniger Rückschlüsse auf das initiale Wachstum der Moleküle auf dem Substrat zu. Es wurde also versucht, einen der zwei Lagen hohen Drähte zu finden, dessen laterale Ausdehnung es erlaubte, darauf zu scannen.

Abb. 6.9 zeigt einen solche Draht (bzw. drei zusammengewachsene Drähte). An der Nahtstelle der Drähte ist tatsächlich ein ausreichend großer Bereich. Das rechte Bild zeigt den Zoom auf diese Stelle. Man sieht auch auf molekularer Skala sehr schön, wo die Drähte zusammengewachsen sind, wieder gibt es molekulare Reihen, die in zwei verschiedenen Richtungen senkrecht zueinander verlaufen. Auf den molekularen Reihen kann man eine zusätzliche Korrugation erahnen. Wie im Bild der dritten Lage erscheinen an den Nahtstellen auch hier benachbarte Reihen verschieden lang, auch dies ein Hinweis auf die bereits im Modell vermutete Brickwall-Struktur.

6.3 Rechnungen

Bis zu dieser Stelle ist so ziemlich alles, was experimentell zugänglich ist, gezeigt worden. Um nun weitere Informationen über das System „DiMe-PTCDI auf Alkalihalogeniden“ zu sammeln, ist es nötig, über die Experimente hinauszugehen und zu versuchen, offene Fragen durch Rechnungen zu klären. Wie immer im Rahmen dieser Arbeit handelt es sich hierbei um Kraftfeldrechnungen, basierend auf den empirischen Potentialen des AMBER-Kraftfeldes. Damit konnten zunächst die optimalen Positionen eines einzelnen Moleküls auf den jeweiligen Substraten berechnet werden. Auch die GRID-Technik und „simulated annealing“-Methode (siehe Abschnitt 2.5.5) kommen zum Einsatz, um die optimale Anordnung von Molekülen in einer Domäne auf dem Substrat zu bestimmen.

6.3.1 Einzelne Moleküle

Die energetisch günstigste Position eines einzelnen Moleküls wurde in folgender Weise bestimmt: Für verschiedene Drehwinkel des Moleküls um seine z-Achse wurde jeweils eine Potentialkarte über einer Einheitszelle KBr(001) bzw. NaCl(001) erstellt, hierzu wurde für jede (x,y)-Position die optimale Höhe in z mit der entsprechenden Energie bestimmt. Dies geschah mit einer Winkelauflösung von 5° und einer lateralen Auflösung von 10 pm. Die potentiellen Energien wurden mit Hilfe des AMBER-Kraftfeldes mit den LJ-Parametern gemäß Tabelle 2.3 berechnet, dazu wurde die elektrostatische Wechselwirkung addiert. Die Partialladungen der einzelnen Atome auf dem Molekül wurden mit Hyperchem berechnet, für die Ionen des Substrates wurden $\pm e$ als Ladungen angenommen.

Damit ergeben sich die energetisch günstigsten Positionen einzelner DiMe-PTCDI-Moleküle auf den beiden Substraten wie in Abb. 6.10 gezeigt (und schon vorher vermutet, vgl. Abb. 6.5). Die Moleküle liegen, jeweils mit ihrer Längsachse um 45° gegen die [100]-Substratrichtung gedreht, „on top“ auf einem Halogen-Ion. Für NaCl ergibt sich eine etwas

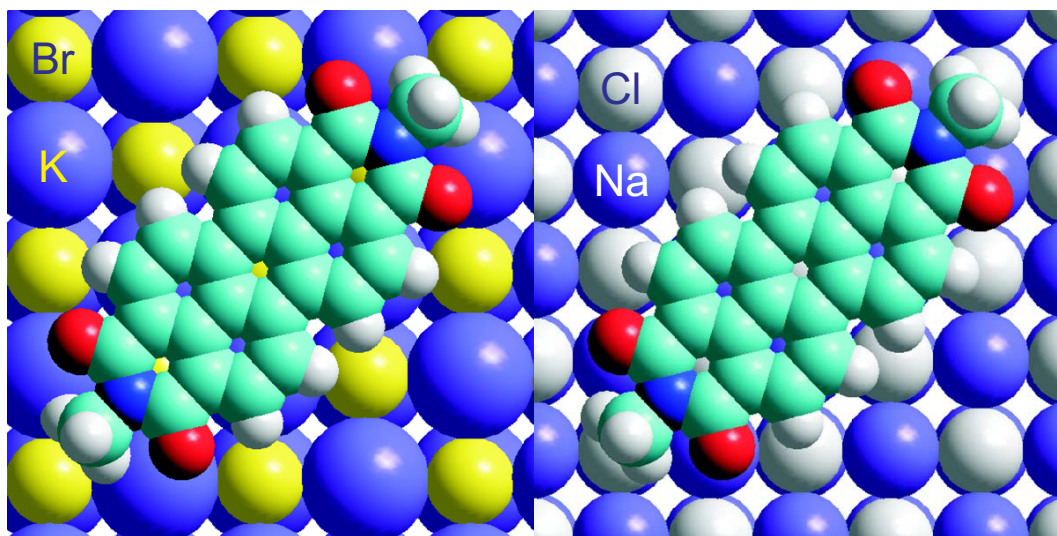


Abbildung 6.10: Mit Hilfe einer AMBER-Kraftfeldrechnung bestimmte, energetisch günstigste Position eines einzelnen DiMe-PTCDI-Moleküls auf KBr(001)(links) und NaCl(001)(rechts). In beiden Fällen ergibt sich eine entlang der [110]-Substratachse orientierte Position „on top“ auf einem Halogen-Ion. So haben die leicht negativ geladenen Sauerstoff-Atome auf beiden Substraten den kleinstmöglichen Abstand zu den positiven Alkali-Ionen. Die Adsorption auf NaCl ist für DiMe-PTCDI etwas günstiger, die Bindungsenergie beträgt hier $E_{\text{NaCl}} = -1,65$ eV gegenüber $E_{\text{KBr}} = -1,35$ eV.

größere Bindungsenergie, sie beträgt $E_{\text{NaCl}} = -1,65$ eV gegenüber $E_{\text{KBr}} = -1,35$ eV. Dies ist allein schon aus geometrischen Gründen sinnvoll: Das von den vier leicht negativ geladenen Sauerstoff-Atomen aufgespannte Rechteck ist $0,46 \times 1,12$ nm² groß, das entsprechende Rechteck auf der NaCl(001)-Oberfläche $0,40 \times 1,19$ nm², was ein bisschen besser passt als für KBr(001) mit $0,47 \times 1,40$ nm².

6.3.2 Moleküldomänen

Zur Berechnung der Energie größerer Moleküldomänen von DiMe-PTCDI auf Alkalihalogeniden wurde die GRID-Technik benutzt (vgl. Abschnitt 2.5.5). Zunächst wurden Gridfiles der Moleküle für die Molekül-Molekül und die Molekül-Substrat-Wechselwirkung für die beiden Substrate berechnet. Dann wurde mit Monte-Carlo-Experimenten die optimale Struktur der Domänen bestimmt. Hierzu wurden zufällig Molekül-Domänen mit einer Struktur nahe der vermuteten (2×2)-Überstruktur erzeugt (also jedesmal eine etwas andere Ausgangskonfiguration) und anschließend durch „simulated annealing“ optimiert.

KBr(001). Hier erwies sich die Vermutung auf Grund der experimentellen Daten als richtig: In fast allen Simulationen wurde die vermutete (2×2)-Überstruktur als günstigste Domäne gefunden. Die Energie pro Molekül in einer solchen Domäne beträgt $E_{\text{KBr,Dom}} = -1,4$ eV, das Molekül gewinnt also durch den Einbau in eine größere Domäne an Energie gegenüber der Einzel-Adsorption auf dem KBr.

NaCl(001). Hier erwies sich die vermutete (2×2)-Überstruktur als zu dicht gepackt. Immerhin wurde auch für NaCl(001) eine eindeutige Überstruktur für die Domänen gefunden, innerhalb derer die Moleküle Reihen entlang der [110]-Substratrichtung bilden. Auch jedes einzelne Molekül ist mit seiner Längsachse entlang der [110]-Richtung orientiert. Die Bindungsenergie pro Molekül ist auf NaCl größer, $E_{\text{NaCl,Dom}} = -1,8$ eV, und somit also auch der Energiegewinn gegenüber dem einzeln adsorbierten Molekül. Die gefundene Überstruktur ist nicht kommensurabel, ihre Epitaxiematrix C ist gegeben durch

$$C = \begin{pmatrix} 2,08 & 0,08 \\ 0,08 & 2,08 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Freie Domäne. Es lag natürlich nahe, in der Simulation einmal das zu tun, was man im Experiment nicht kann: Einfach mal das Substrat weglassen. Dies ergibt die (rechnerisch

bestimmte) dichteste Packung der Moleküle. Es ergeben sich verschiedene Einheitszellen, ein typischer Wert für die Fläche der Einheitszelle und damit für den Flächenbedarf eines Moleküls liegt bei $1,35 \text{ nm}^2$. Die hier bestimmten Einheitszellen der dichtesten Packung von Molekülen in einer Lage sind schiefwinklig; für eine quadratische EZ mit derselben Fläche ergäbe sich eine Kantenlänge von $1,16 \text{ nm}$, also etwas größer als die Kantenlänge einer (2×2) -Überstruktur auf $\text{NaCl}(001)$.

6.4 Diskussion

Insgesamt ergibt sich aus den hier beschriebenen Experimenten und Rechnungen ein recht vollständiges und in sich schlüssiges Gesamtbild des Wachstums von DiMe-PTCDI auf Alkalihalogenid(001)-Oberflächen. Die für die ersten Experimente auf $\text{KBr}(001)$ noch recht spärlichen Informationen konnten experimentell (durch den Wechsel zum verwandten $\text{NaCl}(001)$ -Substrat) und durch Rechnungen ergänzt werden. Alle weiteren Hinweise deuten darauf hin, dass das ursprünglich postulierte Modell für DiMe-PTCDI auf $\text{KBr}(001)$ korrekt ist. Interessant sind aber auch die Ergebnisse für $\text{NaCl}(001)$: Die molekularen Nanodrähte sind stabiler als auf KBr , was sich auch in den Rechnungen zeigt. Die Bindungsenergie, wohlgerneht für eine Monolage der Moleküle (die experimentell zumindest bei Raumtemperatur nicht stabil beobachtet werden konnte), beträgt für NaCl -1.8 eV pro Molekül, für KBr nur -1.4 eV . Aus den Rechnungen ergibt sich außerdem eine nicht kommensurable Struktur, da die (2×2) -Überstruktur auf $\text{NaCl}(001)$ offenbar eine zu dichte Packung der Moleküle erfordert. Dies lässt sich zwar experimentell nicht nachweisen, Hinweise darauf finden sich aber in der Literatur:[\[47\]](#) Bei Experimenten auf $\text{Ag}(110)$ ergibt sich eine ähnliche Brickwallstruktur in einer quadratischen Einheitszelle mit einer Kantenlänge von $1,19 \text{ nm}$. Diese Struktur wird in der Publikation als komprimiert bezeichnet, die Autoren geben an, dass sie nur durch die starke chemische Wechselwirkung mit dem Silbersubstrat zustandekommt. Insofern hat das eher schwach wechselwirkende NaCl wohl keine Chance, eine Überstruktur mit einer quadratischen Einheitszelle von $1,13 \text{ nm}$ zu bilden (dies entspräche der (2×2) -Überstruktur). Unter diesen Gesichtspunkten wäre es sinnvoll, nochmal das Substrat zu wechseln: NaBr hat eine Gitterkonstante von 598 pm , eine (2×2) -Überstruktur sollte hier also optimal passen und die stabilsten DiMe-PTCDI-Nanodrähte aller Zeiten produzieren. Also los...

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind zum Teil in [\[96\]](#) erschienen.

7 Energiedissipation auf molekularer Skala: PTCDA auf Ag(111)

Here I am once more in this scene of dissipation and vice, and I begin already to find my morals corrupted.

J. Austen, *Brief* (1796)

7.1 Einleitung

Nach den ersten Ergebnissen zur Energiedissipation auf molekularer Skala (siehe Kap. 4) blieben leider noch einige Fragen offen. Der Dissipationskontrast auf PTCDA-Kristalliten auf KBr(001) konnten nicht wirklich überzeugend erklärt werden; das letztlich zur Erklärung herangezogene Modell verzichtet auf eine tatsächliche Berechnung der Adhäsionshysterese. Unbefriedigend ist außerdem, dass die aufgestellte These, der Dissipationskontrast sei ein Multilageneneffekt, nicht belegt oder widerlegt werden kann, da auf KBr keine Monolagen PTCDA beobachtet werden konnten.

Um diese offenen Fragen zu klären und generelle Mechanismen bei der Energiedissipation an organischen Molekülen zu finden, wurde im folgenden ein anderer Ansatz gewählt: Die Untersuchungen wurden nun an PTCDA auf Ag(111) durchgeführt, eins der beliebtesten Modellsysteme[35, 37] für alle Untersuchungen an organischen Halbleitermolekülen. Zu diesem System gibt es eine riesige Fülle an experimentellen und theoretischen Daten. So sind zum Beispiel die Adsorptionsgeometrie, die elektronische Struktur und die Bindungsmechanismen sehr gut untersucht. Die bisherigen Kenntnisse über das System legten die Vermutung nahe, dass hier ein Dissipationskontrast auf Grund einer Adhäsionshysterese möglich wäre. Zudem war es wegen des großen Interesses an diesem System leicht möglich, Unterstützung aus der Theorie zu bekommen, um experimentelle Ergebnisse besser einordnen zu können.

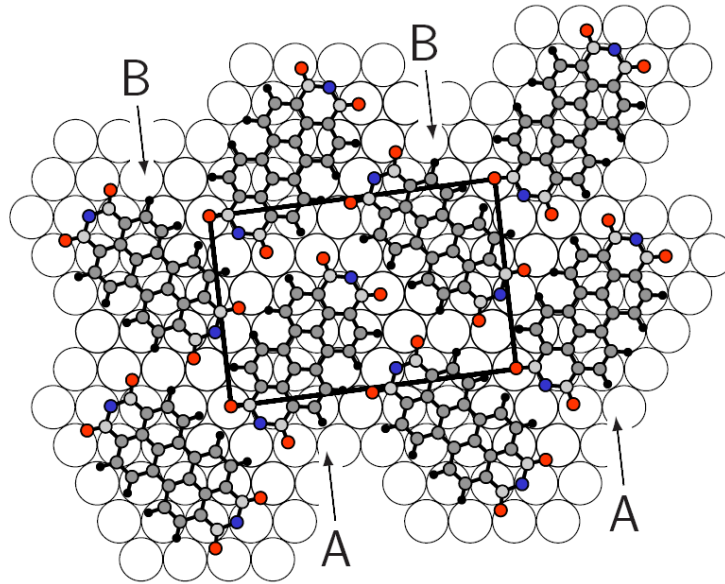


Abbildung 7.1: Adsorptionsgeometrie von PTCDA auf Ag(111), entnommen aus Ref. [39]. Die Größe der nahezu rechteckigen Einheitszelle beträgt $1,896 \times 1,261 \text{ nm}^2$. Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle in herringbone-Anordnung auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen A und B. Das Molekül ist im wesentlichen über das π -Elektronensystem des Perylenkerns an das Substrat gebunden. Eine zusätzliche chemische Bindung der Karbonsäure-Sauerstoffe (rot) führt zu einer internen Verbiegung des Moleküls.

In diesem Kapitel werden die mit dem FM-AFM erzielten experimentellen Ergebnisse zum System PTCDA auf Ag(111) präsentiert. Sowohl in der Topographie als auch in der Dissipation konnte sub-molekularer Kontrast erzielt werden. Zuvor sollen kurz die wesentlichen bisherigen Ergebnisse anderer Forschergruppen dargestellt werden.

PTCDA auf Ag(111)

PTCDA wächst auf Ag(111) in einer kommensurablen Überstruktur.[47] Die Epitaxiematrix dieser Überstruktur ist

$$C = \begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}. \quad (7.1)$$

Das PTCDA bildet also eine nahezu rechteckige Einheitszelle, die in etwa der Einheitszelle in der (102)-Ebene der β -Kristallstruktur entspricht. Die Längen der Kanten betragen

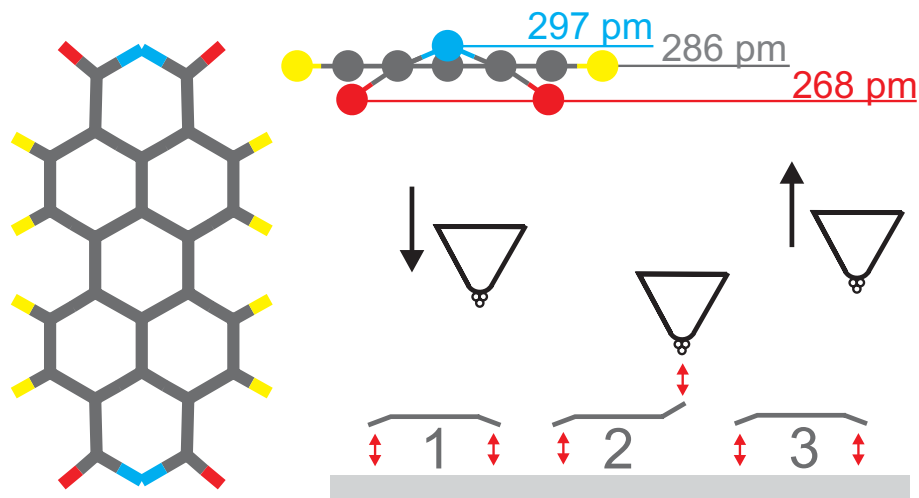


Abbildung 7.2: Verbiegung der funktionellen Gruppen des PTCDA bei Adsorption auf Ag(111), vgl.[36]. Eine chemische Bindung ans Substrat verbiegt die Karbonsäure-Sauerstoffe zum Substrat hin. Die verbogene funktionelle Gruppe könnte ein Kandidat für Energiedissipation durch Adhäsionshysterese sein.

1,896 nm und 1,261 nm. Die Einheitszellen enthalten jeweils zwei PTCDA-Moleküle in der bekannten herringbone-Anordnung. Die Moleküle sind mit ihrem Massenschwerpunkt auf Brückenplätzen adsorbiert, wobei die Adsorptionsplätze jedoch unterschiedlich sind.[97, 39] Abb. 7.1 zeigt die Adsorptionsgeometrie schematisch.

Die Bindung des Moleküls zum Substrat ist chemischer Natur, die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO¹ und LUMO+1) mischen mit elektronischen Zuständen des Ag(111)-Substrates. Diese Bindung ist im wesentlichen am Perylenkern des Moleküls lokalisiert. Zusätzlich gibt es eine chemische Bindung der Karbonsäure-Sauerstoffe zum Ag-Substrat, was zu einer internen Verbiegung des Moleküls führt. Diese konnte experimentell mit großer Genauigkeit bestimmt werden (siehe Abb. 7.2).[36, 98, 99] Während die Distanz der Kohlenstoff-Atome zum Substrat 286 pm beträgt, sind die vier Karbonsäure-Sauerstoffe auf 268 pm zum Substrat hingebogen. Die beiden Anhydrid-Sauerstoffe sind etwas weiter entfernt, 297 pm. Die Vermutung liegt nahe, dass diese verbogene funktionelle Gruppe ein möglicher Kanal für Energiedissipation in FM-AFM-Experimenten sein könnte. Eine Adhäsionshysterese durch spitzeninduziertes „Schalten“ der funktionellen Gruppe scheint möglich.

¹engl. lowest unoccupied molecular orbital

7.2 Experimentelle Ergebnisse

In allen hier vorgestellten Experimenten wurden Sub-Monolagen PTCDA auf eine zuvor präparierte Ag(111) Oberfläche aufgedampft. Die Bedeckungen lagen meist bei 0,3 bis 0,5 ML. Zum Messen wurden Cantilever vom Typ NCL-PPP benutzt mit Resonanzfrequenzen von $f_0 \approx 160$ kHz und Federkonstanten von $k = 30 - 40$ N/m. Diese wurden mit Amplituden von $A = 20$ nm betrieben. Die Frequenzverschiebungen sind im folgenden jeweils angegeben.

7.2.1 Topographie

PTCDA auf Ag(111) ist nicht ohne Grund eines der beliebtesten Modellsysteme für organische Moleküle auf Oberflächen: Das Molekül bildet bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage große, stabile Inseln, auf einer einmal präparierten Probe kann über Wochen gemessen werden, und die Moleküle lassen sich spielend leicht mit guter Auflösung abbilden.

Abb. 7.3 zeigt eine solche PTCDA-Insel auf Ag(111). Auf der Insel lässt sich leicht

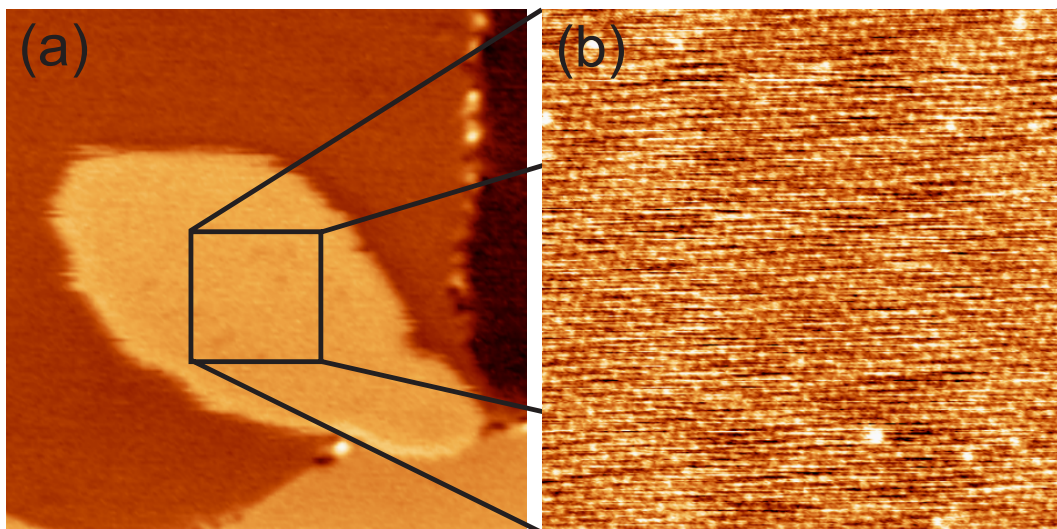


Abbildung 7.3: (a) PTCDA-Insel auf Ag(111) bei $\Delta f = -0,5$ Hz. Die Größe des Scans beträgt 200×200 nm². Die Ränder der Insel erscheinen etwas diffus, ein Hinweis auf mobile Moleküle am Rand der Insel. (b) In der Mitte der Insel kann das PTCDA mit molekularer Auflösung abgebildet werden bei $\Delta f = -2,5$ Hz. Die Größe des Scans beträgt 50×50 nm². Die Orientierung der Moleküle kann nicht aufgelöst werden. Man erkennt jedoch, dass die Reihen der Moleküle abwechselnd hell und dunkel erscheinen, sicherlich ein Effekt der unterschiedlichen Adsorptionsplätze in der herringbone-Einheitszelle.

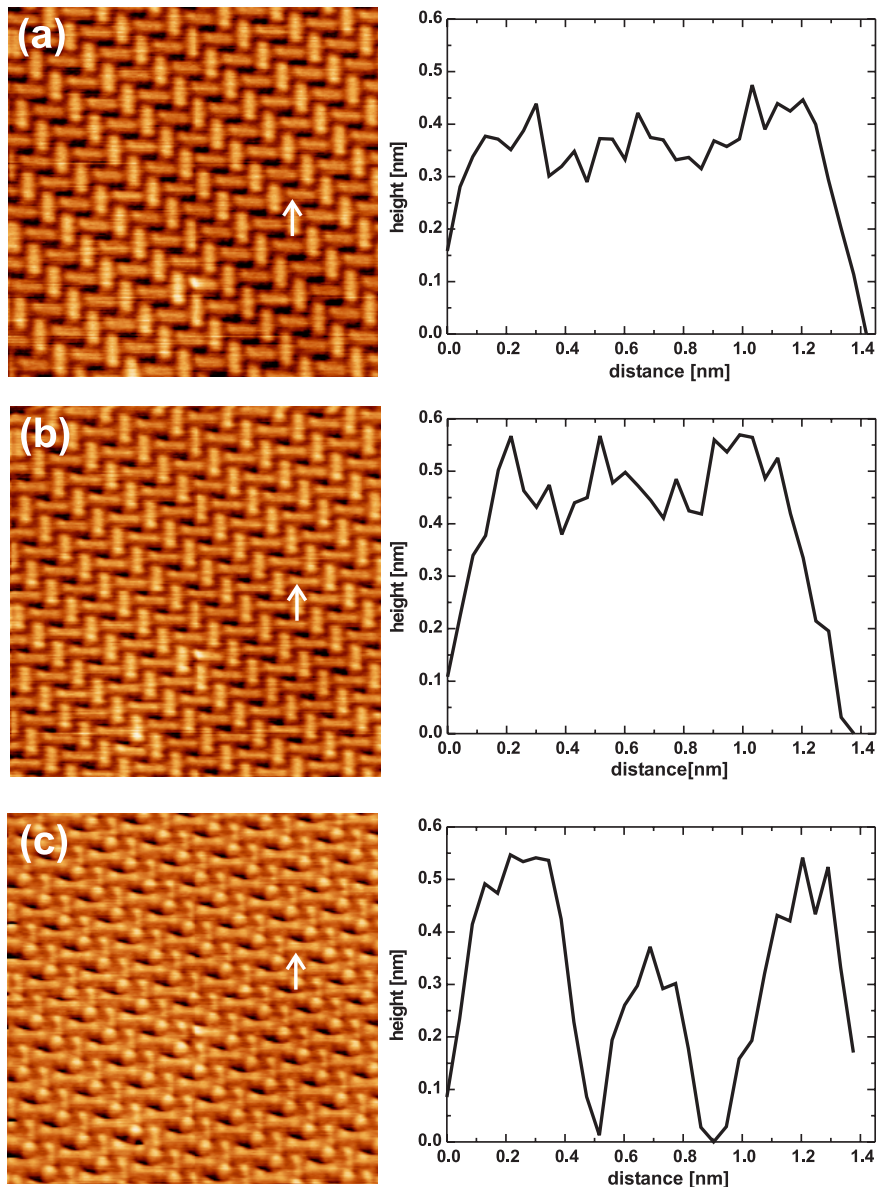


Abbildung 7.4: Aufnahme eines $20 \times 20 \text{ nm}^2$ großen Bereiches auf einer PTCDA-Insel bei verschiedenen Frequenzverschiebungen: (a) $\Delta f = -2,5 \text{ Hz}$, (b) $\Delta f = -3 \text{ Hz}$, (c) $\Delta f = -3,4 \text{ Hz}$. In allen Fällen ist der molekulare Kontrast sehr gut, die einzelnen Moleküle und ihre Orientierung ist leicht erkennbar. Je größer die Frequenzverschiebung, desto deutlicher wird ein zusätzlicher, sub-molekularer Kontrast, der sich auch jeweils in den Linienprofilen über ein Molekül zeigt: Jedes einzelne Molekül besteht aus drei Maxima entlang seiner Längsachse, Ausdruck einer lokal stärkeren Wechselwirkung in diesen Bereichen des Moleküls.

auch in einem großen Bereich molekulare Auflösung erzielen. Zwar ist die Orientierung der Moleküle noch nicht zu erkennen, einzelne Moleküle in der herringbone-Anordnung mit rechteckiger Einheitszelle sind aber gut auflösbar, auch bei noch verhältnismäßig kleinen Frequenzverschiebungen.

Dieser schon jetzt gute molekulare Kontrast lässt sich aber noch weiter treiben: Wählt man kleinere Scanbereiche und größere Frequenzverschiebungen, so wird die Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle sichtbar, je nach Frequenzverschiebung mit sub-molekularem Kontrast auf den Molekülen. Abb. 7.4 zeigt drei Bilder desselben Bereiches auf einer PTCDA-Insel bei unterschiedlichen Frequenzverschiebungen. Die herringbone-Anordnung und die Orientierung der Moleküle sind in allen Fällen leicht erkennbar; zusätzlich erscheinen bei den größeren Frequenzverschiebungen die Enden und die Mitte des Moleküls heller. An diesen Stellen ist die Wechselwirkung mit der Spitze also offenbar stärker. Eine mögliche Erklärung für diesen zusätzlichen Kontrast wäre eine elektrostatische Wechselwirkung durch eine geladene Spitze. Wie bekannt, ist PTCDA ein polares Molekül, die Sauerstoff-Enden sind leicht negativ geladen, was zu einer erhöhten Wechselwirkung mit einer positiv geladenen Spitze führen könnte. Ein solcher Effekt wurde für PTCDA-Moleküle in der zweiten Lage auf Cu(111) mit dem FM-AFM schon beobachtet.[100] Dies erklärt jedoch nicht den dritten Peak in der Mitte des Moleküls.

Ein anderer Erklärungsansatz bezieht die chemische Bindung ans Substrat mit ein. Diese ist im wesentlichen in der Mitte (am Perylenkern) und an den Karbonsäure-Sauerstoffen lokalisiert. Durch die bessere elektronische Kopplung an das Substrat könnte es sein, dass an diesen Stellen die Austrittsarbeit und damit die Kontaktpotentialdifferenz U_{cpd} lokal verändert ist. In unseren Experimenten wird zwar eine Biasspannung angelegt, um die Kontaktpotentialdifferenz auszugleichen; dies geschieht jedoch global vor Beginn der eigentlichen Experimente, der eingestellte Wert wird während der Messung nicht mehr verändert. Eine kleine, lokale Änderung der Kontaktpotentialdifferenz würde also an dieser Stelle zu einer zusätzlichen attraktiven Kraft führen, die einen zusätzlichen Kontrast wie den beobachteten ermöglichen könnte.

Die ideale Methode, dies näher zu untersuchen, wäre die KPFM-Variante des FM-AFM (siehe Abschnitt 2.2.2), bei der ein zusätzlicher Regelkreis in jedem Punkt die Biasspannung so einstellt, dass die Kontaktpotentialdifferenz abgeglichen ist. In der Tat konnte mit dieser Methode schon sub-molekularer Kontrast im Kelvin-Signal erzielt werden, allerdings für etwas größere Lander-Moleküle.[101]

7.2.2 Dissipation

All diese vorher gezeigten Topographie-Aufnahmen haben eines gemeinsam: In allen Messungen wurde zwar auch das Dissipationssignal mit aufgezeichnet, dort zeigte sich aber nicht der geringste Kontrast. Warum nicht, wird später noch diskutiert werden; zunächst aber sollen die Messungen präsentiert werden, in denen tatsächlich ein Kontrast in der Dissipation festgestellt werden konnte.

Ab und zu konnte schon in Übersichtsbildern ein Kontrast in der Dissipation festgestellt werden, und zwar zwischen PTCDA-Inseln und Bereichen unbedeckten Silbers. Abb. 7.5 zeigt Topographie- und Dissipationssignal eines solchen Übersichtsbildes, das mit einer Frequenzverschiebung von $\Delta f = -2,5$ Hz aufgenommen wurde. Die PTCDA-bedeckten Bereiche erscheinen im Dissipationskanal dunkler, die Dissipation ist also geringer. Welche nicht konservative Wechselwirkung die Dissipation hervorruft, ist nicht klar; der Kontrast zwischen Silber und PTCDA wäre aber dadurch erklärbar, dass der Dissipationsprozess durch die Wechselwirkung zwischen der Spitze und dem Silbersubstrat bestimmt ist. Die „Abschirmung“ durch den Molekülfilm wäre für die geringere Dissipation auf den PTCDA-Inseln verantwortlich.

Dissipationskontrast konnte aber auch in hochauflösenden Bildern auf den PTCDA-Inseln

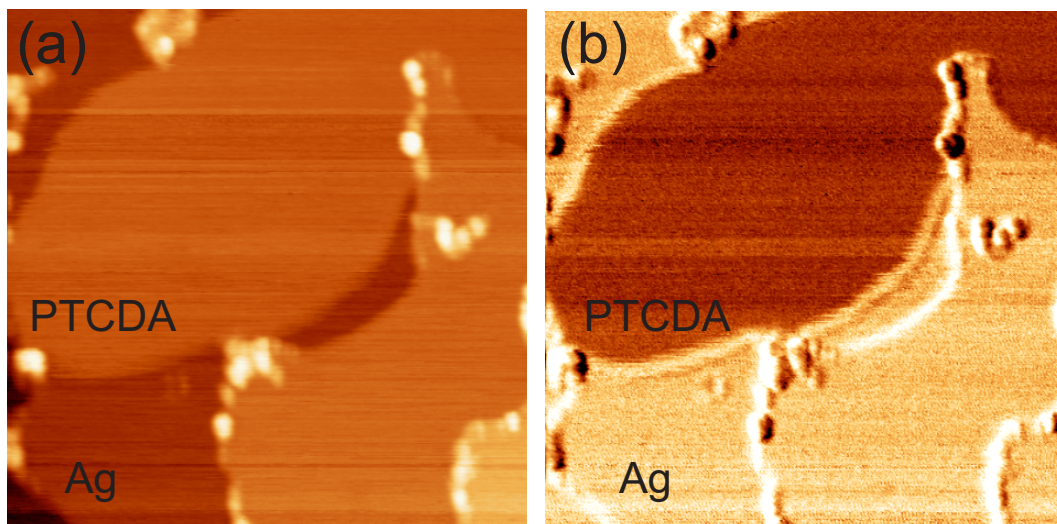


Abbildung 7.5: Topographie (a) und Dissipation (b) einer mit PTCDA bedeckten Ag(111)-Oberfläche bei $\Delta f = -2,5$ Hz. Die Größe der Scans beträgt $200 \times 200 \text{ nm}^2$. Es zeigt sich ein Materialkontrast zwischen PTCDA und Silber: Über der Molekülinsel ist die Dissipation geringer.

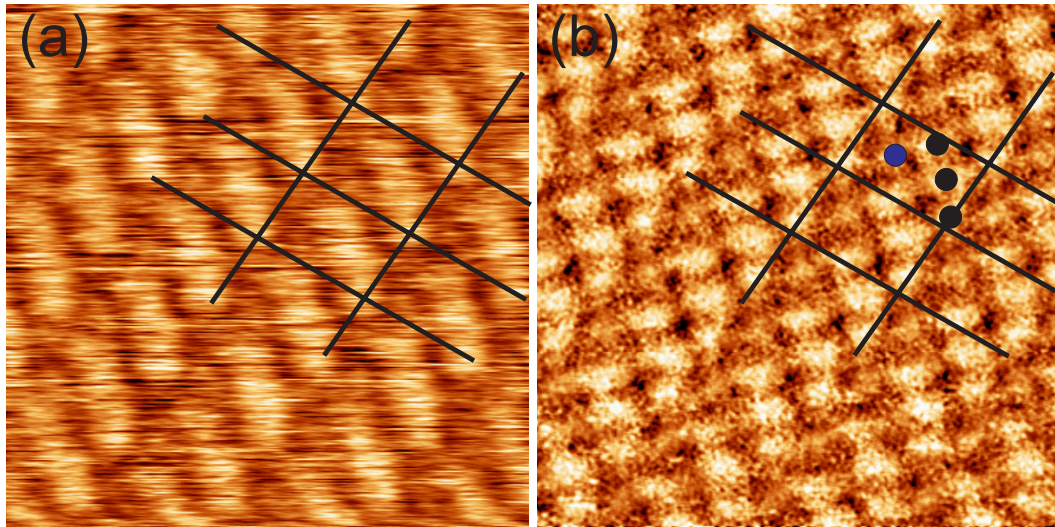


Abbildung 7.6: Topographie (a) und Dissipation (b) auf einer PTCDA-Insel bei $\Delta f = -16$ Hz. Die Größe der Scans beträgt $10 \times 10 \text{ nm}^2$. Die Bilder zeigen molekularen Kontrast sowohl in der Topographie als auch in der Dissipation. Die Auflösung in der Topographie ist jedoch nicht gut, die Lage der Moleküle innerhalb der Einheitszelle ist nicht genau zu bestimmen. Pro Einheitszelle treten in der Dissipation vier Maxima auf, von denen eines (blau markiert) etwas weniger ausgeprägt ist als die anderen drei (schwarz).

erzielt werden, wie in Abb. 7.6 zu sehen. Der Kontrast in der Topographie ist hier nicht besonders gut, zumindest verglichen mit Abb. 7.4. Immerhin ist die herringbone-Einheitszelle klar erkennbar, auch wenn hier nur das eine der beiden Moleküle deutlich sichtbar ist. Die Lage der Moleküle ist jedoch allein aus dieser Abbildung nicht zu bestimmen.

Zeichnet man eine Einheitszelle im Topographiebild ein und überträgt sie ins Dissipationsbild, so erkennt man dort insgesamt vier Maxima der Dissipation pro Einheitszelle, also zwei pro Molekül. Eines der vier erscheint hierbei etwas dunkler als die anderen.

Wie bestimmt man nun die Lage der Moleküle genauer? Der zuvor beobachtete Kontrast tritt bei einer Frequenzverschiebung von $\Delta f = -16$ Hz auf. Bei kleineren Frequenzverschiebungen gibt es keinen Dissipationskontrast, dafür aber zumindest etwas besseren Kontrast in der Topographie, der es erlaubt, die Lage des einen Moleküls der Einheitszelle mit einiger Sicherheit anzugeben. In Abb. 7.7 wurde im Bild die Frequenzverschiebung zwischen $\Delta f = -12$ Hz und $\Delta f = -16$ Hz umgeschaltet. Man zeichnet nun im Bereich der kleineren Frequenzverschiebung die Moleküle ein, setzt die Einheitszelle periodisch fort und überträgt sie ins Dissipationsbild. Es zeigt sich, dass Dissipation an den kurzen Enden der Moleküle

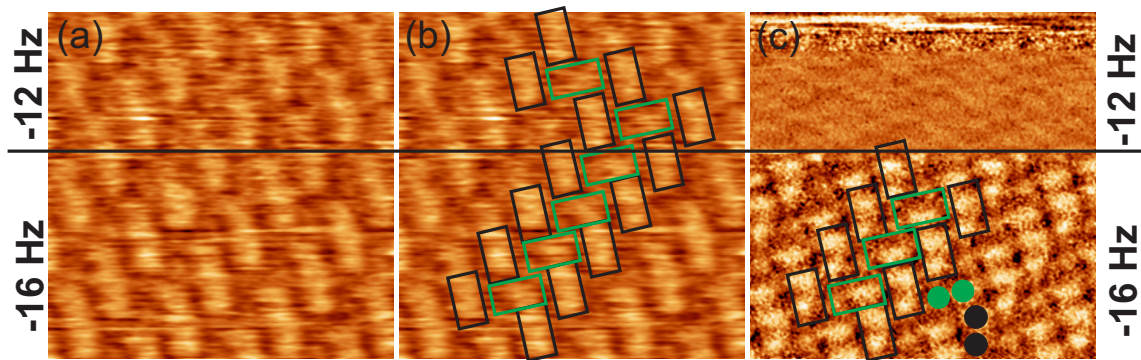


Abbildung 7.7: Versuch der genaueren Bestimmung der Lage der Moleküle. (a) und (b) zeigen die Topographie, (c) die Dissipation. Hier wurde etwa nach der Hälfte des $10 \times 10 \text{ nm}^2$ großen Scans die Frequenzverschiebung von $\Delta f = -12 \text{ Hz}$ auf $\Delta f = -16 \text{ Hz}$ umgeschaltet. Bei kleinerer Frequenzverschiebung (oben in den Bildern) sind die Moleküle in der Topographie etwas besser zu unterscheiden, wenn auch in der Dissipation kein signifikanter Kontrast vorliegt. Der Kontrast in der Topographie erlaubt es, die Moleküle einzuzichnen, wie in (b) gezeigt. Setzt man diese Struktur periodisch fort und überträgt sie ins Dissipationsbild, so zeigt sich, dass die Dissipation an den kurzen Enden der Moleküle maximal ist.

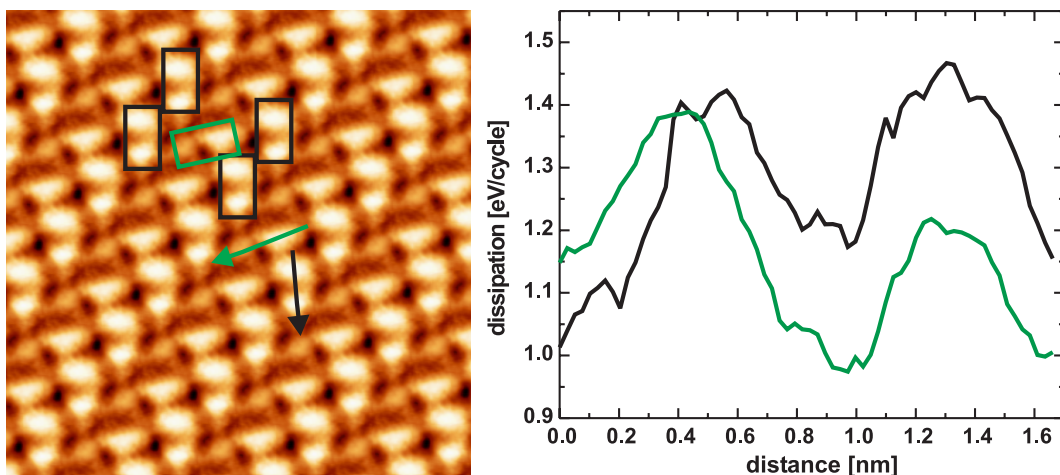


Abbildung 7.8: Einheitszellen-gemitteltes Bild ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) der Dissipation an PTCDA bei $\Delta f = -16 \text{ Hz}$. Die mutmaßliche Lage der Moleküle ist mit Rechtecken markiert. Innerhalb des grünen Rechtecks ist der eine Dissipationspeak weniger ausgeprägt. Die Linienprofile über die beiden Moleküle zeigen deutlich diese Asymmetrie. Die pro Schwingungszyklus dissipierten Energien sind mit mehr als 1 eV recht groß.

maximal ist.

Zur genaueren Auswertung wurde nun ein Einheitszellen-gemittelttes Bild der Dissipationsdaten bei $\Delta f = -16$ Hz erzeugt. Dies sorgt für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Abb. 7.8 zeigt dieses Bild und Linienprofile über die beiden verschiedenen Moleküle. Die pro Schwingungszyklus dissipierte Energie ist mit etwa 1,5 eV in den Maxima recht groß, verglichen zum Beispiel mit den Werten für PTCDA auf KBr(001) (vgl. Kap. 4); hier lagen die beobachteten Energien unter 1 eV/cycle.

7.3 Diskussion

Die Lage der Maxima in der Dissipation passt zu der am Anfang dieses Kapitel geäußerten Vermutung, die verbogenen funktionellen Gruppen der Moleküle könnten einen Einfluss auf den Dissipationskontrast haben. Inwiefern kann diese Erklärung des Dissipationskontrastes durch weitere Überlegungen und Daten gestützt werden?

Größenordnung

Die Größenordnung der dissipierten Energie passt zu einem Prozess, bei dem das Schaffen und Zerstören chemischer Bindungen eine Rolle spielt. Ähnlich hohe Energien werden zum Beispiel in Ref. [22] für die Energie angegeben, die durch die Adhäsionshysterese einer AFM-Spitze auf einer rekonstruierten Germanium-Oberfläche dissipiert wird. Ein Prozess, bei dem die Spitze beim Annähern während eines Oszillationszyklus chemisch an eines der Sauerstoff-Atome bindet und diese Bindung beim Zurückfahren der Spitze wieder aufreißt, scheint also möglich.

Experimentelle Hinweise: Tieftemperatur-STM

Kurz nach Abschluss der Experimente zur Dissipation von PTCDA auf Ag(111) stellten Temirov et al. eine Tieftemperatur(LT)-STM-Arbeit am selben System vor.[38] Durch die große Stabilität bei tiefen Temperaturen gelang es ihnen, die STM-Spitze genau platziert über einem Karbonsäure-Sauerstoff anzunähern. Bei Unterschreiten einer kritischen Distanz von etwa 0,22 nm steigt die gemessene Tunnelleitfähigkeit zwischen Spitze und Probe drastisch an, was durch eine chemische Bindung zwischen der Silber-terminierten Tunnelspitze und dem Sauerstoffatom des PTCDA-Moleküls erklärbar ist. Bei weiterer Annäherung der Spitze bleibt die Leitfähigkeit auf unverändert hohem Niveau; zieht man die Spitze zurück,

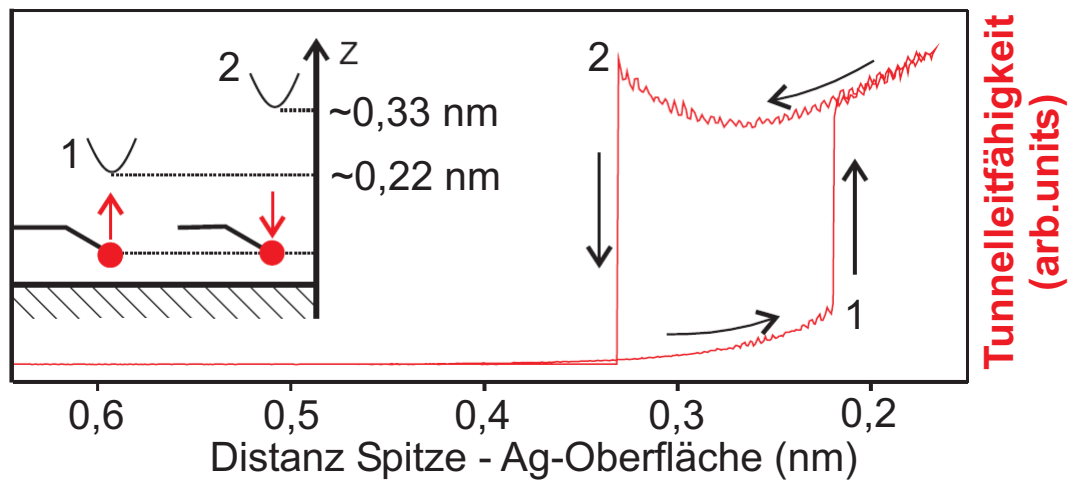


Abbildung 7.9: Hysterese der Tunnelleitfähigkeit bei LT-STM-Experimenten an PTCDA auf Ag(111). Nähert man die Tunnelspitze über einem Karbonsäure-Sauerstoff an, so erhöht sich bei Unterschreiten einer kritischen Distanz die Leitfähigkeit drastisch, beim Zurückziehen der Spitze bricht sie dann bei einem anderen Abstand wieder ein. Erklärt wird dies durch das Bilden und Aufreißen einer chemischen Bindung zwischen dem Molekül und der Ag-terminierten Spitze über das Sauerstoff-Atom. Die Abbildung stammt aus Ref.[38].

so reißt bei einer anderen kritischen Distanz von etwa 0,33 nm die Bindung wieder auf, und die Leitfähigkeit fällt schlagartig auf den ursprünglichen Wert.

Abb. 7.9 zeigt diese „Hysterese“ der Leitfähigkeit. Dieses Experiment liefert eine sehr gute Erklärung des beobachteten Dissipationskontrastes. Eine solche Adhäsionshysterese über den Karbonsäure-Sauerstoffen beim Annähern und Zurückziehen der AFM-Spitze würde die erhöhte Dissipation in diesen Bereichen des Moleküls erklären. Das Bilden und Aufreißen einer chemischen Bindung würde in diesem Fall nicht nur einmal kontrolliert, wie im LT-STM-Experiment, sondern 160000 mal pro Sekunde stattfinden.

Theorie: DFT-Rechnungen

Auch aus der Theorie gibt es Hinweise, die das aus den experimentellen Daten vorgeschlagene Modell unterstützen. Hierbei gab es eine Kooperation mit den Theoretikern Rubén Pérez und Wojciech Kaminski von der Universidad Autónoma in Madrid. Die beiden erstellten in einer DFT-Rechnung zunächst ein möglichst realitätsnahes Modell der PTCDA-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche. Dann wurden in einer Simulation eine modellierte AFM-Spitze an zwei verschiedenen Positionen auf die Moleküle zu- und wieder weg bewegt, wobei nach

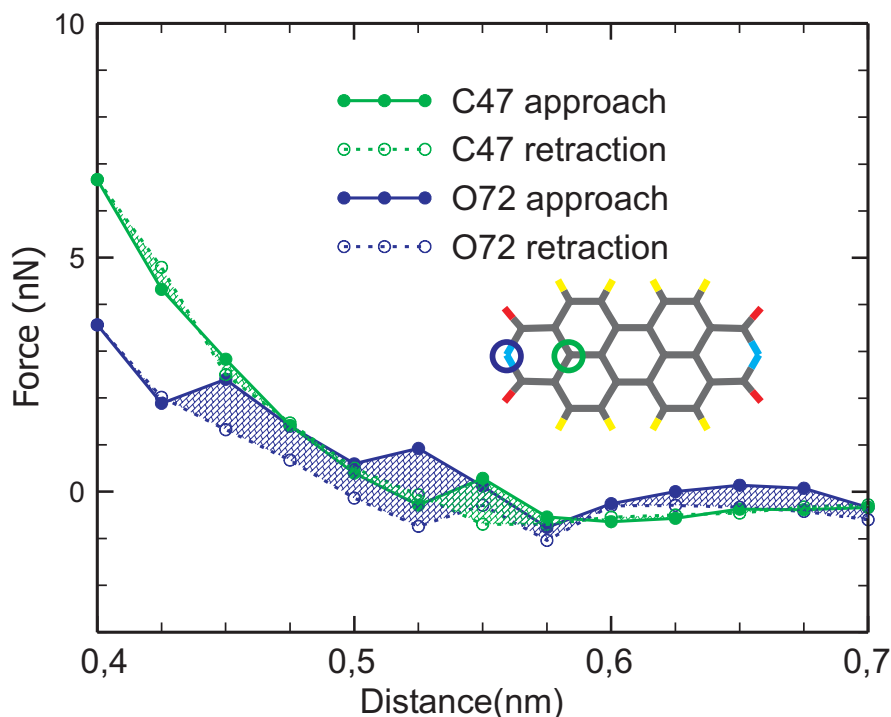


Abbildung 7.10: Adhäsionshysterese einer Silizium-Spitze an zwei Positionen über einem PTCDA-Molekül, berechnet mit DFT. Während die „approach“- und „retract“-Kurven über dem Kohlenstoffatom fast übereinander liegen, weisen die Kurven über dem Anhydrid-Sauerstoff eine deutliche Hysterese auf. Die Fläche zwischen den Kurven, die der dissipierten Energie entspricht, beträgt (grob abgeschätzt) etwa 2 eV, also etwas mehr als im Experiment beobachtet. Aus [102].

jedem Schritt das gesamte System relaxieren konnte. Nach jedem Schritt wurde außerdem die Kraft zwischen Spitze und Probe berechnet.

Abb. 7.10 zeigt die Ergebnisse dieser Simulation. Über dem Anhydrid-Sauerstoff wird eine deutliche Hysterese der Kraft-Abstands-Kurve sichtbar, während die Kurven über dem Kohlenstoff-Atom fast übereinander liegen. Die zwischen den Kurven eingeschlossene Fläche beträgt grob abgeschätzt etwa 3×10^{-19} Nm, dies entspräche also einer dissipierten Energie von fast 2 eV/cycle. Dies ist etwas mehr als im Experiment beobachtet, was aber dadurch erklärbar ist, dass die Simulation bei einer Temperatur von 0 K gerechnet ist. Höhere Temperaturen sollten eine geringere Dissipation bewirken.

Weiterhin bemerkenswert ist, dass die Adhäsionshysterese zu einem großen Teil im repulsiven Bereich der Kraft zwischen Spitze und Probe liegt. Dies beinhaltet zugleich eine

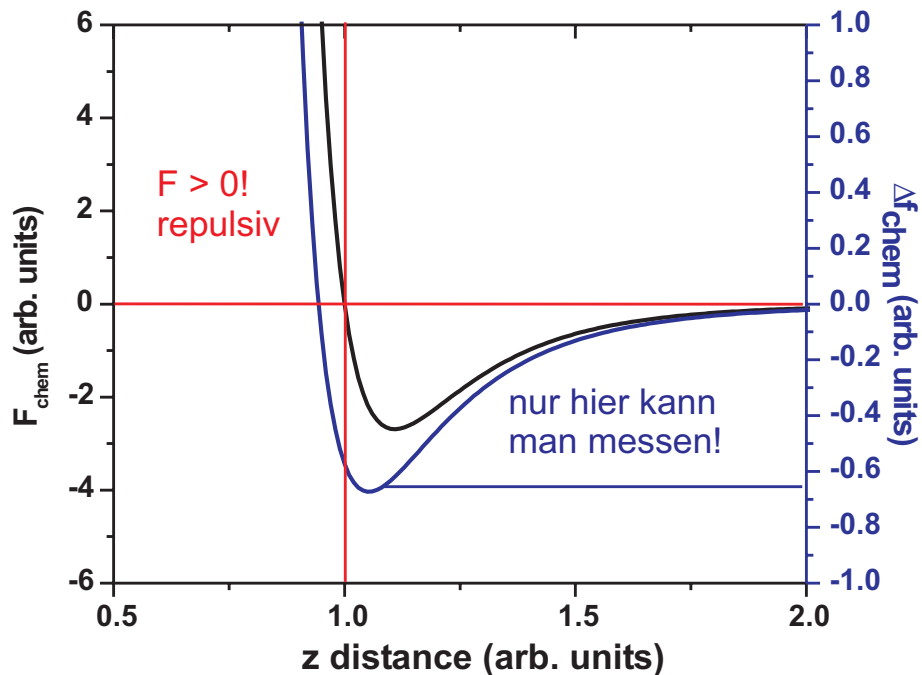


Abbildung 7.11: Beispiel für eine chemische Kraft zwischen Spitze und Probe und die daraus resultierende Frequenzverschiebung. FM-AFM-Messungen sind im Bereich positiver Steigung möglich; ist die Kraft repulsiv, so befindet man sich im entsprechenden Abstand in jedem Fall im falschen Bereich. Gäbe es nur die chemische Wechselwirkung, wäre es für PTCDA auf Ag(111) nicht möglich, Kontrast im Dissipationssignal zu beobachten.

mögliche Antwort auf die Frage: Warum sieht man nur manchmal Kontrast in der Dissipation, und warum nicht auch mal dann, wenn der Kontrast in der Topographie so exzellent ist, wie im ersten Teil des Kapitels gezeigt (vgl. Abb. 7.4)?

Zur Erklärung dessen sollen noch einige Überlegungen und Skizzen helfen. Man muss sich zunächst noch einmal klar machen, dass die Simulation nur für ein kleines Silizium-Cluster durchgeführt ist, sie beschreibt also nur die kurzreichweitigen chemischen Kräfte. Abb. 7.11 zeigt eine solche chemische Kraft und die daraus resultierende Frequenzverschiebung (siehe Gl. 2.12). Eine repulsive chemische Kraft resultiert in jedem Fall in einer Frequenzverschiebung im „falschen“ Bereich der $\Delta f(z)$ -Kurve, d.h. in dem Bereich, in dem die Regelung nicht arbeiten kann. Tritt also Dissipation nur im repulsiven Bereich der Kraft auf, so könnte sie, gäbe es nur die kurzreichweitige chemische Kraft, in diesem Fall nicht beobachtet werden. Die langreichweitigen vdW-Kräfte sind jedoch ebenfalls zu berücksichtigen, sie sind schließlich immer vorhanden. Es kommt nun also darauf an, wie groß die attraktive Kraft

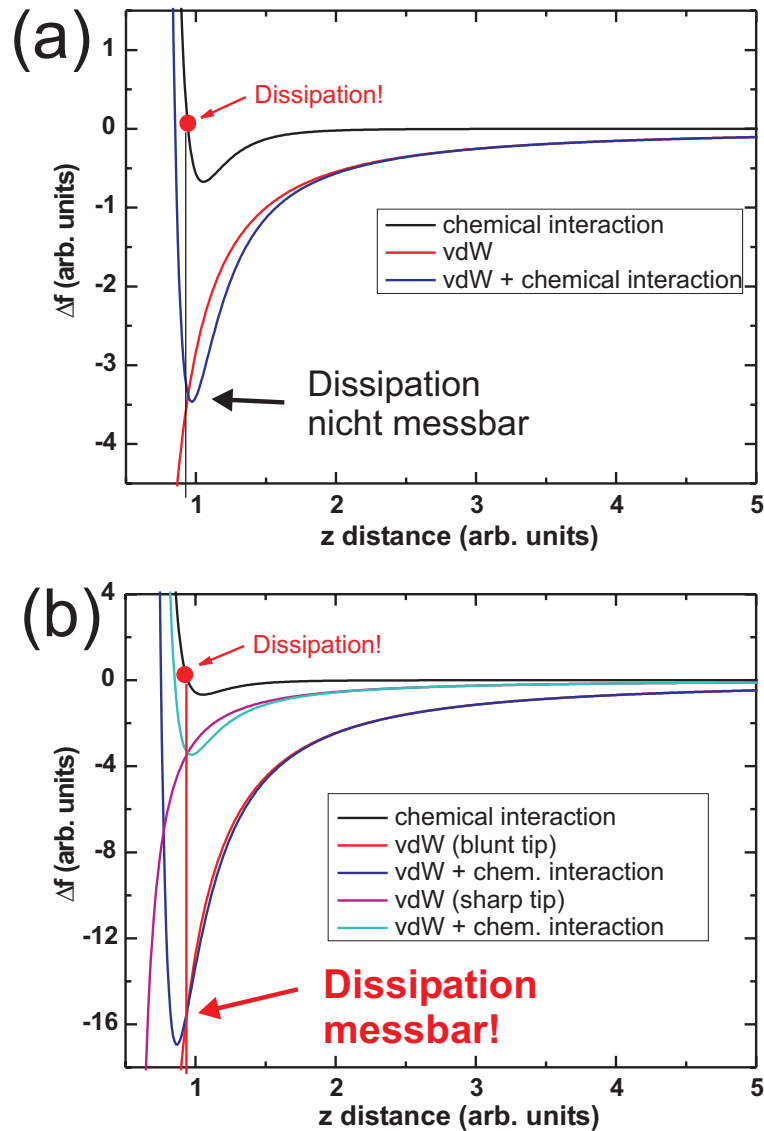


Abbildung 7.12: Je nach mesoskopischer Form der Spitze ist auch der Anteil der vdW-Kräfte verschieden groß. (a) $\Delta f(z)$ -Kurve für eine scharfe Spitze, d.h. mit kleinem Spitzenradius. Der Punkt, an dem (im repulsiven Bereich) Dissipation einsetzt, liegt nicht im messbaren Bereich. (b) Vergleich der Spitze aus (a) mit einer stumpfen Spitze, der Spitzenradius ist hier 4,5 mal größer. Der Punkt, an dem Dissipation einsetzt, liegt nun im messbaren Bereich, die Frequenzverschiebungen sind hier wesentlich größer. Die „beliebigen Einheiten“ für Δf sind so gewählt, dass sie in etwa den experimentell beobachteten Frequenzverschiebungen in Hz entsprechen.

ist. Diese wird durch die mesoskopische Form der Spitze bestimmt; je schärfer die Spitze, desto geringer die vdW-Kraft.

Abb. 7.12 soll verdeutlichen, welchen Einfluss dies auf die Messung haben kann. Zunächst ist die Frequenzverschiebung auf Grund der vdW-Kraft einer scharfen Spitze gezeigt und zur Frequenzverschiebung der chemischen Kraft addiert. Nimmt man nun an, dass ab einem bestimmten Punkt im repulsiven Teil der Δf_{chem} -Kurve Dissipation auftritt, so wird deutlich, dass bei Addition einer kleinen attraktiven Kraft dieser Punkt auf der im Experiment beobachteten $\Delta f(z)$ -Kurve immer noch in einem Bereich liegt, in dem die Regelung nicht arbeiten kann.

Für eine stumpfe Spitze ist die Situation anders: Hier können die attraktiven vdW-Kräfte tatsächlich so groß sein, dass die Messung in einem Bereich möglich wird, in dem auch die Dissipation einsetzt. In den im Abschnitt „Dissipation“ beschriebenen Experimenten war die Spitze offenbar stumpf genug, was sich auch in der deutlich höheren Frequenzverschiebung bei ansonsten gleichen experimentellen Parametern niederschlägt. Eine Frequenzverschiebung von -16 Hz hätte in den unter „Topographie“ beschriebenen Experimenten unweigerlich zum Crash der Spitze geführt. Man sieht aber auch, dass eine stumpfe Spitze nicht unbedingt bedeuten muss, dass eine Abbildung der Oberfläche mit hoher Auflösung nicht möglich ist: Für den Kontrast in der Topographie sind die kurzreichweitigen chemischen Kräfte verantwortlich. Es hilft zwar, wenn diese Kräfte nicht durch einen riesigen Hintergrund langreichweitiger Kräfte überlagert sind, eine Abbildung der Oberfläche mit halbwegs guter Auflösung in der Topographie kann aber dennoch möglich sein.

Fazit

Insgesamt ergibt sich ein durchaus vollständiges und überzeugendes Gesamtbild der verschiedenen Experimente am System PTCDA auf Ag(111). Die experimentellen Ergebnisse passen in den Kontext der zahlreichen experimentellen und theoretischen Vorarbeiten anderer Forschergruppen. Auch die DFT-Rechnungen der kooperierenden Theoriegruppe bestätigen das vorgeschlagene Erklärungsmodell für den Dissipationskontrast und konnten in der Frage, warum man manchmal auch gar keinen Dissipationskontrast sieht, zur Klärung beitragen. Einzig die Asymmetrie des Dissipationsbildes kann nicht abschließend erklärt werden; warum ein Dissipationspeak jeder Einheitszelle kleiner ist als die anderen, bleibt unklar und ist wahrscheinlich ein Artefakt der Messung mit einer asymmetrischen Spitze, ein generelles Problem aller Rastersondenmethoden.

8 Zusammenfassung

Das ist ein bisschen mehr Information, als ich mir gewünscht hätte.

Mia Wallace, *Pulp Fiction*

Energiedissipation an Molekülkristallen

Dampft man PTCDA-Moleküle auf KBr(001) auf, so zeigt sich reines Inselwachstum. Auf Übersichtsbildern sind Molekülkristallite mit einer Höhe von mindestens drei Moleküllagen zu sehen, dazwischen lässt sich das KBr-Substrat mit atomarer Auflösung abbilden. Auf der obersten Lage der PTCDA-Kristallite ist die Abbildung der Moleküle möglich. Molekulare Auflösung zeigt sich nicht nur im Topographiesignal, sondern auch in der Dissipation. Hier hängt der beobachtete Kontrast kritisch von der gewählten Frequenzverschiebung ab.

- Bei großen Frequenzverschiebungen ist das Dissipationssignal zwischen den Molekülen erhöht. Dies ist durch die erhöhte Wechselwirkung der AFM-Spitze mit allen umliegenden Molekülen erklärbar. Direkt auf einem Molekül, d.h. auf einem Maximum in der Topographie, ist die Spitze im Wesentlichen mit nur diesem Molekül in Wechselwirkung, daher ist die Dissipation an diesen Stellen geringer.
- Bei moderaten Frequenzverschiebungen ist der Kontrast im Dissipationssignal gegenüber der Topographie nicht invertiert, sondern die Maxima sind gegeneinander verschoben. Die Verschiebung beträgt etwa 0,2 nm entlang der langen Achse der rechteckigen PTCDA-herringbone-Einheitszelle. Dies lässt sich durch den Einfluss der nächstfolgenden PTCDA-Lage verstehen, die ebenfalls gegenüber der unteren Lage verschoben ist. Ein Effekt der nächstfolgenden Lage lässt sich durch eine Modellrechnung basierend auf empirischen Potentialen belegen.

Ehrlich-Schwoebel-Effekt für organische Moleküle

Mit Hilfe empirischer Potentiale lassen sich die Energiebarrieren für die Diffusion und die Überquerung von Stufenkanten für ein einzelnes PTCDA-Molekül auf einer größeren PTCDA-Oberfläche, modelliert durch drei bzw. dreieinhalb molekulare Lagen in kristalliner Anordnung, berechnen. Die entsprechenden Barrieren werden mit Hilfe des *nudged elastic band*-Algorithmus zwischen äquivalenten, benachbarten Positionen minimaler Energie berechnet. Im Falle der Diffusionsbarriere liegen Anfangs- und Endpunkt des elastischen Bandes innerhalb derselben molekularen Lage, im Falle der Stufenkantenbarriere führt der Pfad zum Endpunkt über eine Stufenkante hinweg auf die nächsthöhere Lage. Es ergeben sich Energiebarrieren von $E_D = 80$ meV für die Diffusion und $E_S = 750$ meV für die Überquerung der Stufenkante. Diese Werte sind im Einklang mit indirekten experimentellen Hinweisen.

Organische Nanodrähte

DiMe-PTCDI-Moleküle wachsen auf den Alkalihalogenid-Oberflächen KBr(001) und NaCl(001) zu drahtartigen Strukturen, die jeweils entlang der [110]-Richtung des Substrates orientiert sind. Form und Erscheinungsbild dieser organischen Nanodrähte sind zwar für beide Substrate recht ähnlich, im Detail gibt es jedoch Unterschiede.

- Auf KBr(001) sind die Drähte sehr instabil und mobil auf dem Substrat. Sie wachsen meist zwischen Stufenkanten, welche die Strukturen stabilisieren, oder zwischen anderen Drähten. Eine Abbildung der Drähte mit molekularer Auflösung ist nicht möglich, aufgrund verschiedener Überlegungen wird eine (2×2) -Überstruktur mit brickwall-Anordnung der Moleküle vermutet.
- Auf NaCl(001) sind die Drähte deutlich stabiler, Stufenkanten zur Stabilisierung sind hier nicht notwendig. Auf den drahtartigen Inseln können molekulare Reihen aufgelöst werden.
- Mit Hilfe von Rechnungen und Simulationen auf Basis empirischer Potentiale und elektrostatischer Wechselwirkung lassen sich weitere Erkenntnisse gewinnen. Optimierte man die molekulare Anordnung für größere Domänen auf beiden Substraten, findet man für NaCl eine höhere Bindungsenergie pro Molekül als für KBr ($E_{\text{NaCl}} = -1,8$ eV, $E_{\text{KBr}} = -1,4$ eV). Auf beiden Substraten sind die einzelnen Moleküle parallel

zur [110]-Substratrichtung orientiert. Es ergeben sich folgende Epitaxiematrizen:

$$C_{\text{KBr}} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad C_{\text{NaCl}} = \begin{pmatrix} 2,08 & 0,08 \\ 0,08 & 2,08 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

Für KBr(001) bestätigen also die Simulationen die vermutete (2×2) -Überstruktur. Für NaCl ist das Wachstum (laut Simulation) inkommensurabel, da eine (2×2) -Überstruktur zu dicht gepackt wäre. Die experimentell beobachtete höhere Stabilität der organischen Nanodrähte auf NaCl spiegelt sich in der höheren Bindungsenergie wieder.

Energiedissipation auf molekularer Skala

Am System PTCDA auf Ag(111) lassen sich (leider nicht in derselben Messung!) Topographie und Energiedissipation im FM-AFM mit submolekularer Auflösung messen.

- Unter bestimmten Bedingungen lassen sich extrem hochauflösende Topographiebilder der Moleküle aufnehmen. Hier erscheinen die Mitte und die kurzen Enden der Moleküle heller, weisen also eine größere Kraftwechselwirkung mit der abbildenden AFM-Spitze auf. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist eine lokal veränderte elektrostatische Wechselwirkung an diesen Stellen; wie aus anderen Untersuchungen bekannt, ist dort auch die chemische Bindung zum Substrat lokalisiert, was eine solche Änderung plausibel erscheinen lässt.
- Unter bestimmten Bedingungen erscheinen im Dissipationsbild die kurzen Enden der PTCDA-Moleküle heller, die Dissipation ist also an den Sauerstoffgruppen erhöht. Dies lässt sich einer Adhäsionshysterese zuordnen, bei der beim Annähern der Spitze während eines Oszillationszyklus kurzzeitig eine chemische Bindung zu den Sauerstoffgruppen hergestellt und beim Zurückschwingen der Spitze wieder aufgebrochen wird. Dieser nicht konservative Prozess, ein spitzeninduziertes „Schalten“ der funktionellen Gruppe, sorgt für eine erhöhte Energiedissipation.

Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit konnten in verschiedenen Bereichen der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der molekularen Elektronik Ergebnisse erzielt werden, die diesen Forschungszweig hoffentlich ein Stück weiterbringen. Durch das Zusammenbringen von FM-AFM-

Messungen einerseits und einfachen molekularen Kraftfeldrechnungen andererseits konnte in allen Fällen eine halbwegs vollständige Beschreibung des jeweiligen Systems gewonnen werden.

Zum Schluss soll noch einmal der Wissenschaftsphilosoph Alfred Nordmann zu Wort kommen, mit dessen Worten die Einleitung zu dieser Arbeit begann. Im weiteren Verlauf des dort zitierten Interviews sagt Nordmann über die „Nanoforscher“: *„Die sehen in der Nanotechnologie eine enorme Chance, die eigene Arbeit fortzuführen, aber auch neue Arbeitsmöglichkeiten zu erschließen. Ich glaube, man darf nicht unterschätzen, dass Nanotechnologie enorm viel Spaß macht. Das Gleichgewicht zwischen Experimentieren und dem Generieren von Erklärungen aus dem Schatz der schon zur Verfügung stehenden Theorien ist gerade richtig. Da kann man zu einem befriedigenden Abschluss kommen und zu einem neuen Projekt übergehen.“*^[1]

Dem bleibt wohl nichts hinzuzufügen.

A Anhang: Experimentelle Details

Nur wenn man das kleinste Detail im Griff hat, kann man präzise arbeiten.

Niki Lauda zugeschrieben

In diesem Anhang sollen gesammelt noch einige experimentelle Details beschrieben werden, deren genaue Erläuterung an anderer Stelle zu weit geführt hätte; dort ist die Darstellung auf die wissenschaftlichen Ergebnisse beschränkt.

A.1 Probenpräparation

A.1.1 Isolatorproben

Die Isolatorproben, KBr(001) und NaCl(001), werden durch Spalten im UHV hergestellt. Hierzu werden kleine Klötze des Materials an Luft abgespalten (etwa $4 \times 6 \times 10 \text{ mm}^3$) und auf einen Omicron-Probenträger geklebt, der hierzu verwendete Kleber ist vom Typ H21-D der Firma EpoTek. Die so vorbereitete Probe wird in die Schleuse gebracht und diese über Nacht bei etwa 130°C geheizt, um auf der Probe und dem Träger adsorbiertes Wasser zu entfernen. Einer der Plätze in der Schleuse ist als Spaltplatz ausgelegt, dort gibt es ein Edelstahlplättchen zum Auflegen des Isolatorblockes. Dann kann mit einer am von oben kommenden Wobblestick befestigten Rasierklinge (Wilkinson) ein Stück des Kristalls abgespalten werden. Die Probe wird anschließend noch einmal bei 150°C auf dem Präzisionsmanipulator geheizt, um das Abfließen gefangener Ladungen zu erleichtern (siehe Abschnitt [2.2.2](#)).

Isolatorproben sind sehr empfindlich gegenüber in der Kammer herumfliegenden Ladungen. Daher sollte darauf geachtet werden, alle möglichen Ionen- und Elektronenquellen auszuschalten, wenn an Isolatorproben gearbeitet wird. Hierzu gehören auch die Ionisationsmanometer zur Druckmessung.

A.1.2 Ag(111)

Saubere Ag(111)-Oberflächen werden durch mehrere Zyklen des Sputterns und Annealens (thermischen Ausheilens) eines Silber-Einkristalls mit entsprechender Orientierung präpariert. Folgende Parameter sorgen hier für eine ausreichend saubere Oberfläche:

- Sputtern für 5 min bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV und einem Ionenstrom von $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf der Probe
- Heizen der Probe für 1 h bei einer Temperatur von 800 K.

Diese Arbeitsschritte werden zwei- bis dreimal wiederholt.

A.2 Cantilever

In der vorliegenden Arbeit wurden Cantilever der Firma Nanosensors verwendet, und zwar die Typen PPP-NCHR, PPP-NCH und PPP-NCL.

PPP steht hier für point probe plus, die Firma Nanosensors bezeichnet hiermit Cantilever mit einem typischen Spitzenradius von $R < 10 \text{ nm}$. Erhältlich sind auch Cantilever vom Typ SSS (super sharp silicon) mit Spitzenradien von $R < 2 \text{ nm}$, hiermit konnte aber keine bessere Performance festgestellt werden, so dass der günstigere Preis hier den Ausschlag zugunsten der PPP-Cantilever gab.

NC steht für non-contact (anstatt der genaueren Bezeichnung FM-AFM ist auch die Bezeichnung Non-contact-AFM, kurz NCAFM, gebräuchlich).

H steht für eine hohe Resonanzfrequenz, etwa 270 – 300 kHz,

L entsprechend für eine niedrige Resonanzfrequenz, etwa 140 – 170 kHz.

R steht für eine Reflexionsbeschichtung; diese war vor Einbau der Superlum-LED nötig, um eine ausreichende Intensität des Lichtzeigers am Vierquadranten-Detektor zu erzielen.

Die Cantilever wurden nach dem Einschleusen über Nacht bei etwa 130°C geheizt, um darauf adsorbiertes Wasser zu desorbieren; weitere spezielle Maßnahmen zur Präparation wurden nicht durchgeführt.

A.3 Bestimmung von Güte und Amplitude

Güte und Amplitude sind wichtige experimentelle Parameter. Vor allem dann, wenn man tatsächlich quantitative Ergebnisse für dissipierte Energien erhalten will, ist die möglichst genaue Bestimmung dieser Werte notwendig.

Güte Die Güte eines getriebenen, harmonischen Oszillators ist gleich der Resonanzfrequenz geteilt durch die volle Halbwertsbreite der Lorentz-förmigen Energie-Frequenz-Kurve. Zur experimentellen Bestimmung der Güte gibt man eine bestimmte Anregungsspannung auf den Anregungspiezo, fährt deren Frequenz in einem sinnvollen Bereich um die Resonanzfrequenz durch und misst die Amplitude des Cantilevers in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Amplituden-Werte müssen nun quadriert werden (die Energie ist proportional zum Quadrat der Amplitude), dann kann man eine Lorentzkurve anfiten (siehe Abb. A.1) und die Güte berechnen.

Amplitude Die Messung der Amplitude geschieht über die Messung der Photoströme auf den Quadranten des Photodetektors, die durch Strom-Spannungs-Konverter in Spannungen umgewandelt werden. Die EasyPLLplus-Elektronik gibt dann die Wurzel des Mittelwertqua-

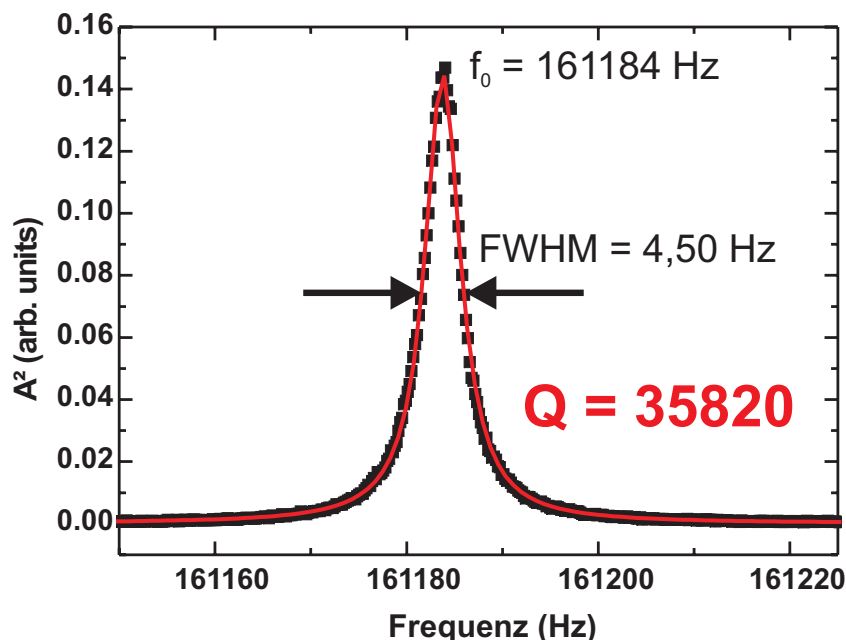


Abbildung A.1: Bestimmung der Güte eines Cantilevers aus seiner Resonanzkurve.

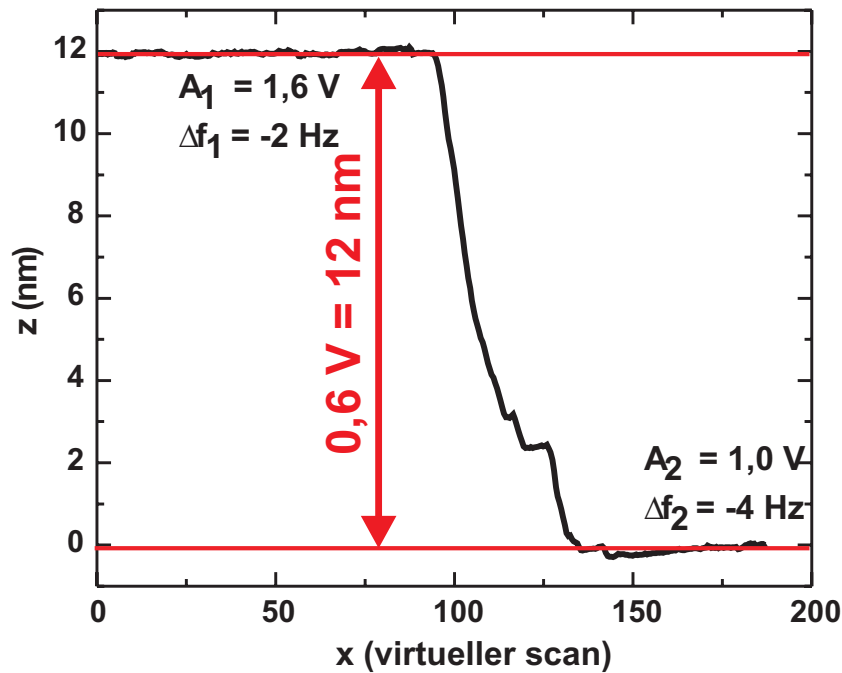


Abbildung A.2: Bestimmung der Amplitude nach Ref.[103]. In diesem Fall entsprechen also 0,6 V einer echten Amplitude von 12 nm, denn $1,6 \text{ V} \approx 2^{2/3} \cdot 1,0 \text{ V}$

drats der oszillierenden Spannung als Amplitude aus. Diese Spannung ist also proportional zur echten Amplitude des Cantilevers, mit einem für jeden Cantilever neu zu bestimmenden Proportionalitätsfaktor.

Die Bestimmung der echten Amplitude beruht auf der normalisierten Frequenzverschiebung (siehe Gl. 2.11).[103] Aus dieser Gleichung geht hervor: Für bestimmte Paare von Frequenzverschiebung und Amplitude ($\Delta f_1, A_1$) bzw. ($\Delta f_2, A_2$) ist der untere Umkehrpunkt der Schwingung des Cantilevers derselbe, zum Beispiel für

$$\Delta f_1 = \frac{1}{2} \Delta f_2 \quad \text{und} \quad A_1 = 2^{2/3} A_2$$

Die Bestimmung der Amplitude ist nun einfach: In einem leeren Scan (es wird keine Spannung auf den x-y-Piezo gegeben, die Software zeichnet nur die Bewegung des z-Piezos auf) stellt man zunächst die Parameter ($\Delta f_1, A_1$) ein, dann stellt man um auf ($\Delta f_2, A_2$). Der z-Piezo muss dann um die Strecke $A_1 - A_2$ fahren, damit der untere Umkehrpunkt der Oszillation der Spitze derselbe bleibt. Die Höhe der virtuellen Stufe im leeren Scan entspricht also der Differenz der beiden Amplituden (siehe Abb. A.2).

A.4 Bildbearbeitung

Zur graphischen Aufbereitung der Messdaten wurde die freie Software WSXM verwendet.^[104] Es wurden folgende Bildbearbeitungswerkzeuge verwendet:

- Ein globaler Ebenenabzug und/oder ein Linie-für-Linie – Offsetabzug
- Bei stark verrauschten Bildern ein Gaußscher Glättungsfilter
- Bei Übersichtsscans wurde in einigen Fällen die Ableitung gebildet und mit dem eigentlichen Bild überlagert, um Stufenkanten besser hervorzuheben.
- Während der Messungen wurde manchmal manuell der z-Offset verstellt; die entsprechenden Scanlinien wurden nachträglich entfernt.
- In einem Fall (Abb. 7.8) wurde eine Einheitszellenmittelung vorgenommen, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Literaturverzeichnis

- [1] NORDMANN, A.: Schöne, neue Nanowelt. In: *Die Zeit* 47 (2007), S. 41
- [2] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Januar, Nr. 2, S. 120
- [3] MATENA, M.: *Mikroskopie mit ballistischen Elektronen*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2005
- [4] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Juli, Nr. 1, S. 57
- [5] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*. Springer-Verlag, 2004
- [6] TERSOFF, J. ; HAMANN, D.R.: Theory of scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805
- [7] TERSOFF J., Hamann D.: Theory of Application for the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), S. 1998
- [8] BINNIG, G. ; QUATE, C.F. ; GERBER, Ch.: Atomic force microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 930–933
- [9] MEYER, E. ; HUG, H.J. ; BENNEWITZ, R.: *Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip*. Springer, Berlin, 2004
- [10] ALBRECHT, T.R. ; GRÜTTER, P. ; HORNE, D. ; RUGAR, D.: Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. In: *J. Appl. Phys.* 69 (1991), S. 668
- [11] GIESSIBL, F.J.: Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy. In: *Science* 267 (1995), january, S. 68–71

- [12] GIESSIBL, F.J. ; HEMBACHER, S. ; BIELEFELDT, H. ; MANNHART, J.: Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy. In: *Science* 289 (2000), S. 422
- [13] GIESSIBL, F.J.: Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Nr. 24, S. 16010–16015
- [14] GIESSIBL, F.J. ; BIELEFELDT, H.: Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 9968–9971
- [15] ISRAELACHVILI, J.N.: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1991
- [16] GUGGISBERG, M. ; BAMMERLIN, M. ; LOPPACHER, Ch. ; PFEIFFER, O. ; ABDURIXIT, A. ; BARWICH, V. ; BENNEWITZ, R. ; BARATOFF, A. ; MEYER, E. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Separation of interactions by noncontact force microscopy. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 11151
- [17] WEAVER, J.M.R. ; ABRAHAM, D.W.: High resolution atomic force microscopy potentiometry. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991), S. 1559
- [18] KITAMURA, S. ; SUZUKI, K. ; IWATSUKI, M.: High resolution imaging of contact potential difference using a novel ultrahigh vacuum non-contact atomic force microscope technique. In: *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999), S. 265
- [19] KAISER, U. ; SCHWARZ, A. ; WIESENDANGER, R.: Magnetic exchange force microscopy with atomic resolution. In: *Nature(London)* 446 (2007), S. 522
- [20] SASAKI, N. ; TSUKADA, M.: Effect of microscopic nonkonservative Process on noncontact atomic force microscopy. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000), S. L1334
- [21] KANTOROVICH, L.N. ; TREVETHAN, T.: General Theory of microscopic dynamical response in surface probe microscopy: From Imaging to dissipation. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 136102
- [22] OYABU, Noriaki ; POU, Pablo ; SUGIMOTO, Yoshiaki ; JELINEK, Pavel ; ABE, Masayuki ; MORITA, Seizo ; PEREZ, Ruben ; CUSTANCE, Oscar: Single Atomic Contact Adhesion and Dissipation in Dynamic Force Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), März, Nr. 10, S. 106101–4

- [23] LI, Yan J. ; NOMURA, Hikaru ; OZAKI, Naoyuki ; NAITOH, Yoshitaka ; KAGESHIMA, Masami ; SUGAWARA, Yasuhiro ; HOBBS, Chris ; KANTOROVICH, Lev: Origin of p(2x1) Phase on Si(001) by Noncontact Atomic Force Microscopy at 5 K. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), März, Nr. 10, S. 106104
- [24] Kap. 20: Measurement of Dissipation Induced by Tip-Sample Interactions. In: MORITA, S. ; WIESENDANGER, R. ; MEYER, E.: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, Berlin, 2002, S. 395 ff.
- [25] SCHIRMEISEN, Andre ; WEINER, Dominique ; FUCHS, Harald: Single-Atom Contact Mechanics: From Atomic Scale Energy Barrier to Mechanical Relaxation Hysteresis. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), September, Nr. 13, S. 136101
- [26] GOTSMANN, B. ; ANCZYKOWSKI, B. ; SEIDEL, C. ; FUCHS, H.: Determination of tip-sample interaction forces from measured dynamic force spectroscopy curves. In: *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999), S. 314
- [27] DÜRIG, U.: Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 433
- [28] SADER, J.E. ; JARVIS, S.P.: Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 1801
- [29] HÖLSCHER, H. ; LANGKAT, S. M. ; SCHWARZ, A. ; WIESENDANGER, R.: Measurement of three-dimensional force fields with atomic resolution using dynamic force spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Dezember, Nr. 23, S. 4428
- [30] HOFFMANN, R. ; KANTOROVICH, L.N. ; BARATOFF, A. ; HUG, H.J. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Sublattice Identification in Scanning Force Microscopy on Alkali Halide Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 146103
- [31] OGAWA, T. ; KUWAMOTO, K. ; ISODA, S. ; KOBAYASHI, T. ; KARL, N.: 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography. In: *Acta Cryst. B* 55 (1999), S. 123–130
- [32] MÖBUS, M. ; KARL, N. ; KOBAYASHI, T.: Structure of perylenetetracarboxylic dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates. In: *J. Cryst. Growth* 116 (1992), S. 495

- [33] KUNSTMANN, T. ; SCHLARB, A. ; FENDRICH, M. ; WAGNER, Th. ; MÖLLER, R. ;
HOFFMANN, R.: Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic
dianhydride on KBr(001). In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 121403(R)
- [34] FENDRICH, M. ; KUNSTMANN, T. ; PAULKOWSKI, D. ; MÖLLER, R.: Molecu-
lar resolution in dynamic force microscopy: topography and dissipation for weakly
interacting systems. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 084004
- [35] EREMTCHENKO, M. ; SCHAEFER, J.A. ; TAUTZ, F.S.: Understanding and tuning
the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. In: *Nature* 425 (2003),
S. 602
- [36] HAUSCHILD, A. ; KARKI, K. ; COWIE, B. C. C. ; ROHLFING, M. ; TAUTZ, F. S.
; SOKOLOWSKI, M.: Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large pi-
Conjugated Molecule on a Metal Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Januar,
Nr. 3, S. 036106
- [37] TEMIROV, R. ; SOUBATCH, S. ; LUICAN, A. ; TAUTZ, F. S.: Free-electron-like
dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. In: *Nature* 444 (2006),
November, Nr. 7117, S. 350–353. – ISSN 0028–0836
- [38] TEMIROV, R. ; LASSISE, A. ; ANDERS, F. B. ; TAUTZ, F. S.: Kondo effect by
controlled cleavage of a single-molecule contact. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr.
6, S. 065401
- [39] ROHLFING, M. ; TEMIROV, R. ; TAUTZ, F.S.: Adsorption structure and scanning
tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111). In:
Phys. Rev. B 76 (2007), S. 115421
- [40] FORREST, S.R.: Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Depo-
sition and Related Techniques. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), S. 1793
- [41] SHEN, Z. ; BURROWS, P.E. ; BULOVIC, V. ; FORREST, S.R. ; THOMPSON, M.E.:
Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices. In: *Science* 276 (1997), S.
2009
- [42] SHEATS, J.R.: Stacked Organic Light-Emitting Diodes in Full Color. In: *Science* 277
(1997), S. 191

- [43] FENDRICH, M. ; KRUG, J.: Ehrlich-Schwoebel effect for organic molecules: Direct calculation of the step-edge barrier using empirical potentials. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), September, Nr. 12, S. 121302
- [44] HÄDICKE, E. ; GRASER, F.: Structures of Eleven Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Pigments. In: *Acta Cryst. C* 42 (1986), S. 189
- [45] KARACUBAN, H., Universität Duisburg-Essen, Diss., 2008
- [46] SCHMIDT, A. ; SCHUERLEIN, T.J. ; COLLINS, G.E. ; ARMSTRONG, N.R.: Ordered Ultrathin Films of Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) and Dimethylperylenebis(dicarboximide) (Me-PTCDI) on Cu(100): Characterization of Structure and Surface Stoichiometry by LEED, TDMS, and XPS. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 11770
- [47] GLÖCKLER, K. ; SEIDEL, C. ; SOUKOPP, A. ; SOKOLOWSKI, M. ; UMBACH, E. ; BÖHRINGER, M. ; BERNDT, R. ; SCHNEIDER, W.-D.: Highly ordered structures and submolecular scanning tunneling microscopy of PTCDA and DM-PBDCl monolayers on Ag(111) and Ag(110). In: *Surf. Sci.* 405 (1998), S. 1
- [48] SCHÄFER, A.H. ; SEIDEL, C. ; FUCHS, H.: The effect of annealing on the photoluminescence of epitaxial DMe-PTCDI multilayers on Ag(110). In: *Thin Solid Films* 379 (1998), S. 176
- [49] SCHÄFER, A.H. ; SEIDEL, C. ; FUCHS, H.: LEED and Optical Spectroscopy Study of an Organic Epitaxial Multilayer Film. In: *Adv. Func. Mat.* 11 (2001), S. 193
- [50] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. Springer-Verlag, 2004
- [51] DREIZLER, R.M. ; GROSS, E.K.U.: *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 1990
- [52] WEINER, S.J. ; KOLLMAN, P.A. ; CASE, D.A. ; SINGH, U.C. ; GHIO, C. ; ALAGONA, G. ; PROFETA, S.Jr. ; WEINER, P.: A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. In: *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984), S. 765
- [53] WEINER, S.J. ; KOLLMAN, P.A. ; NGUYEN, D.T. ; CASE, D.A.: An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids. In: *J. Comp. Chem.* 7 (1986), S. 230

- [54] CORNELL, W.D. ; CIEPLAK, P. ; BAYLY, C.I. ; GOULD, I.R. ; MERZ, K.M. ; FERGUSON, D.M. ; SPELLMEYER, D.C. ; FOX, T. ; CALDWELL, J.W. ; KOLLMAN, P.A.: A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), S. 5179
- [55] MANNSFELD, S.C.B.: *Ordering in weakly bound molecular layers: Organic-inorganic and organic-organic heteroepitaxy*, Technische Universität Dresden, Diss., 2004
- [56] MANNSFELD, S.C.B. ; FRITZ, T.: Analysis of the substrate influence on the ordering of epitaxial molecular layers: The special case of point-on-line coincidence. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 075416
- [57] MANNSFELD, S.C.B. ; FRITZ, T. ; LEO, K.: Line-on-Line Coincidence: A New Type of Epitaxy Found in Organic-Organic Heterolayers. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 056104
- [58] GABRIEL, M. ; STÖHR, M. ; MÖLLER, R.: Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110) studied by STM. In: *Appl. Phys. A* 74 (2002), S. 303
- [59] WAGNER, T.: *Untersuchung binärer Molekülschichten*, Universität-GH Essen, Diplomarbeit, 2002
- [60] ZAHL, P. ; BIERKANDT, M. ; SCHRÖDER, S. ; KLUST, A.: The flexible and modern open source scanning probe microscopy software packageGXSM. In: *Rev. Sci. Instr.* 74 (2003), Nr. 3, S. 1222
- [61] BENNEWITZ, R. ; BARWICH, V. ; BAMMERLIN, M. ; LOPPACHER, C. ; GUGGISBERG, M. ; BARATOFF, A. ; MEYER, E. ; GUNTHERODT, H. J.: Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study. In: *Surface Science* 438 (1999), September, Nr. 1-3, S. 289–296
- [62] REPP, Jascha ; MEYER, Gerhard ; RIEDER, Karl-Heinz: Snell's Law for Surface Electrons: Refraction of an Electron Gas Imaged in Real Space. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Januar, Nr. 3, S. 036803
- [63] REPP, Jascha ; MEYER, Gerhard ; STOJKOVIC, Sladjana M. ; GOURDON, Andre ; JOACHIM, Christian: Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy

- Imaging of Individual Molecular Orbitals. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Januar, Nr. 2, S. 026803–4
- [64] LILJEROTH, P. ; REPP, J. ; MEYER, G.: Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules. In: *Science* 317 (2007), S. 1203
- [65] NONY, L. ; BENNEWITZ, R. ; PFEIFFER, O. ; GNECCO, E. ; BARATOFF, A. ; MEYER, E. ; EGUCHI, T. ; GOURDON, A. ; JOACHIM, C.: Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM. In: *Nanotechnology* 15 (2004), february, S. S91–S96
- [66] NONY, L. ; GNECCO, E. ; BARATOFF, A. ; ALKAUSKAS, A. ; BENNEWITZ, R. ; PFEIFFER, O. ; MAIER, S. ; WETZEL, A. ; MEYER, E. ; GERBER, Ch.: Observation of Individual Molecules Trapped on a Nanostructured Insulator. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 11, S. 2185–2189
- [67] BURKE, S.A. ; MATIVETSKY, J.M. ; HOFFMANN, R. ; GRÜTTER, P.: Nucleation and Sub-monolayer Growth of C₆₀ on KBr. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 096102
- [68] WAGNER, T. ; BANNANI, A. ; BOBISCH, C. ; KARACUBAN, H. ; STÖHR, M. ; GABRIEL, M. ; MÖLLER, R.: Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces. In: *Org. Electr.* 5 (2004), S. 35
- [69] FENDRICH, M.: *Adsorption organischer Moleküle auf anorganischen Oberflächen: Rechnungen und Simulationen mit Hilfe empirischer Potentiale*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2005
- [70] POLAK, E. ; RIBIÈRE, G.: Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées. In: *Rev. Française Informat. Recherche Opérationnelle* 3 (1969), Nr. 16, S. 35
- [71] FUKUMA, T. ; KOBAYASHI, K. ; YAMADA, H. ; MATSUSHIGE, K.: Noncontact atomic force microscopy study of copper phthalocyanines: submolecular-scale contrasts in topography and energy dissipation. In: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), S. 4742
- [72] SCHÄR, S. ; BENNEWITZ, R. ; EGUCHI, T. ; GNECCO, E. ; PFEIFFER, O. ; NONY, L. ; MEYER, E.: The Cu(100)-c(2x2) N structure studied by combined nc-AFM/STM. In: *Applied Surface Science* 210 (2003), März, Nr. 1-2, S. 43–48

- [73] MATIVETSKY, J.M. ; MIYAHARA, Y. ; FOSTNER, S. ; BURKE, S.A. ; GRÜTTER, P.: Use of an electron-beam evaporator for the creation of nanostructured pits in an insulating surface. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 233121
- [74] MATIVETSKY, J.M. ; BURKE, S.A. ; FOSTNER, S. ; GRÜTTER, P.: Templated growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride molecules on a nanostructured insulator. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 105303
- [75] SCHREIBER, F.: Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer. In: *Phys. Stat. Sol.* 201 (2004), S. 1037–1054
- [76] <http://web.kaist.ac.kr/ioel/EMB00000ce07cb2.jpg>
- [77] <http://hotnews.pl/arttechnika-192.html>
- [78] SCHWOEBEL, R.L. ; SHIPSEY, E.J.: Step Motion on Crystal Surfaces. In: *J. Appl. Phys.* 37 (1966), S. 3682
- [79] EHRLICH, G. ; HUDDA, F.G.: Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. In: *J. Chem. Phys.* 44 (1966), S. 1039
- [80] MICHELY, T. ; KRUG, J.: *Islands, Mounds and Atoms*. Springer, Berlin, 2004
- [81] KILIAN, L. ; UMBACH, E. ; SOKOLOWSKI, M.: Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) on Ag(111). In: *Surf. Sci.* 573 (2004), Dezember, Nr. 3, S. 359
- [82] KRAUSE, B. ; SCHREIBER, F. ; DOSCH, H. ; PIMPINELLI, A. ; SEECK, O.H.: Temperature dependence of the 2D-3D transition in the growth of PTCDA on Ag(111): A real-time X-ray and kinetic Monte Carlo study. In: *Europhysics Letters* 65 (2004), Nr. 3, S. 372–378
- [83] MEYER ZU HERINGDORF, Frank-J. ; REUTER, M. C. ; TROMP, R. M.: Growth dynamics of pentacene thin films. In: *Nature* 412 (2001), August, Nr. 6846, S. 517–520. – ISSN 0028–0836
- [84] RUIZ, R. ; CHOUDHARY, D. ; NICKEL, B. ; TOCCOLI, T. ; CHANG, K.-C. ; MAYER, A.C. ; CLANCY, P. ; BLAKELY, J.M. ; HEADRICK, R.L. ; IANNOTTA, S. ; MALLIARAS, G.G.: Pentacene Thin Film Growth. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), S. 4497–4508

- [85] ZORBA, Serkan ; SHAPIR, Yonathan ; GAO, Yongli: Fractal-mound growth of pentacene thin films. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Dezember, Nr. 24, S. 245410–5
- [86] STEPHAN, J. ; BREHMER, L.: Dynamic Monte Carlo simulation of organic molecular beam deposition: influence of growth parameters on film morphology. In: *Synthetic Metals* 109 (2000), S. 333–336
- [87] MAYER, Alex C. ; RUIZ, Ricardo ; ZHOU, Hua ; HEADRICK, Randall L. ; KAZIMIROV, Alexander ; MALLIARAS, George G.: Growth dynamics of pentacene thin films: Real-time synchrotron x-ray scattering study. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Mai, Nr. 20, S. 205307–5
- [88] VERLAAK, S. ; ROLIN, C. ; HEREMANS, P.: Microscopic description of elementary growth processes and classification of structural defects in pentacene thin films. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 139–150
- [89] HENKELMAN, G. ; JÓNSSON, H.: Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. In: *J. Chem. Phys* 113 (2000), S. 9978
- [90] FORREST, S.: Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), S. 1793–1896
- [91] FENDRICH, M. ; WAGNER, Th. ; STÖHR, M. ; MÖLLER, R.: Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: Experiments and molecular mechanics calculations. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), März, Nr. 11, S. 115433
- [92] WAGNER, T. ; KARACUBAN, H. ; MÖLLER, R.: *Analysis of complex thermal desorption spectra: PTCDA on copper.* – In Vorbereitung
- [93] YIM, S. ; KIM, K.-il ; JONES, T.S.: Growth Morphology of Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin films: Influence of intermolecular interactions and step edge barriers. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 10993
- [94] BURKE, S. A. ; MATIVETSKY, J. M. ; FOSTNER, S. ; GRÜTTER, P.: C₆₀ on alkali halides: Epitaxy and morphology studied by noncontact AFM. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Juli, Nr. 3, S. 035419

- [95] SCHNADT, J. ; RAULS, E. ; XU, W. ; VANG, R. T. ; KNUDSEN, J. ; LAEGSGAARD, E. ; LI, Z. ; HAMMER, B. ; BESENBACHER, F.: Extended One-Dimensional Supramolecular Assembly on a Stepped Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Februar, Nr. 4, S. 046103
- [96] FENDRICH, M. ; KUNSTMANN, T.: Organic molecular nanowires: N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001). In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 023101
- [97] KRAFT, A. ; TEMIROV, R. ; HENZE, S.K.M. ; SOUBATCH, S. ; ROHLFING, M. ; TAUTZ, F.S.: Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 041402(R)
- [98] RURALI, R. ; LORENTE, N. ; ORDEJON, P.: Comment on "Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large pi-Conjugated Molecule on a Metal Surface". In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), November, Nr. 20, S. 209601
- [99] HAUSCHILD, A. ; KARKI, K. ; COWIE, B. C. C. ; ROHLFING, M. ; TAUTZ, F. S. ; SOKOLOWSKI, M.: Hauschild et al. Reply:. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), November, Nr. 20, S. 209602
- [100] SUCH, B. ; WEINER, D. ; SCHIRMEISEN, A. ; FUCHS, H.: Influence of the local adsorption environment on the intramolecular contrast of organic molecules in noncontact atomic force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 093104
- [101] ZERWECK, U.: *Auflösungsvermögen und Genauigkeit der Kelvinsonden-Rasterkraftmikroskopie und deren Anwendung an molekularen Systemen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2007
- [102] KAMINSKI, W. ; PÉREZ, R.. – unpublished data
- [103] GIESSIBL, F.J.: Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), S. 1470
- [104] HORCAS, I. ; FERNANDEZ, R. ; GOMEZ-RODRIGUEZ, J.M. ; COLCHERO, J. ; GOMEZ-HERRERO, J. ; BARO, A.M.: WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. In: *Rev. Sci. Instr.* 78 (2007), S. 013705

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich allen danken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Prof. Dr. Rolf Möller für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung in Fragen der Messtechnik, das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit, meine Forschungsergebnisse auch auf großen internationalen Tagungen zu präsentieren.

Prof. Dr. Dietrich Wolf für die freundliche Übernahme des Zweitberichtes.

Allen Mitarbeitern im AFM-Labor! Besonders zu nennen ist hier mein Postdoc, designierter Habilitand, Projektleiter, Laborvorsteher, -Versteher und künftiger Patentanwalt Dr. Tobias „Tobs“ Kunstmann. Danke für die harmonische Arbeitsteilung, die prompte Hilfe bei dringenden Reparaturen, viele Gespräche und Diskussionen und großartigen Anschauungsunterricht im Netzwörking auf vielen gemeinsamen Tagungen! Danken möchte ich auch den Diplomanden Dominik Paulkowski und Christian Weiss für ihre Bereicherung der täglichen Laborarbeit.

Den dienstälteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe. Zu Dank verpflichtet bin ich Dr. Thorsten Wagner für die ständige Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung diverser Übungen. Dies klappte auch mit Dr. Winfried „Winni“ Langenkamp ausgesprochen gut. Ihm und Dr. Bastian „Basti“ Weyers möchte ich für das harmonische Zusammenleben im gemeinsamen Büro danken.

Den nicht ganz so dienstälteren Mitarbeitern, Hatice Karacuban, Dr. Christian Bobisch und Dr. Amin Bannani. Danke für eure Freundschaft, viele Tips, RCLS, gemeinsames Lästern, den Gourmettreff, physikfreie Mittagessen, großartige Badminton-Duelle, weltumspannende Diskussionen (skypeTM sei Dank). . . Ich könnte sicher noch viel mehr aufzählen, ohne je zum Ende zu kommen, darum einfach: Danke für Alles!

Den ehemaligen Diplomanden, die sich zum Promovieren in die große, weite Welt verabschiedet haben: Sascha Koch und Evgeny Zubkov.

Der nachrückenden Diplomandenriege, die seit gut einem Jahr noch ein bisschen mehr Rock 'n' Roll in die AG bringt: Alexander „Alex“ „Burner“ Bernhart, Mark „noch ohne Spitzname“ Kaspers, Johannes „Hanny“ Schaffert und Manfred „Manny“ Lange. Macht

genau so weiter, und macht Mama und Papa stolz!

Unseren Technikern, ohne die so gar nichts geht. Vielen Dank an unseren Elektronik-Guru Detlef Utzat, der fast unsere gesamte Messelektronik gebaut und/oder modifiziert hat und immer bereit war, auch einem Elektronik-Fußgänger (mir!) alles zu erklären, an Willy Platz, der immer da war, wenn „mal eben schnell“ etwas gebaut oder repariert werden musste, und an Helmut Müntz.

Der AG Nienhaus und ihren Mitgliedern Prof. Dr. Hermann Nienhaus, Dr. Ramona Nünthel, David Krix, Kornelia „Konny“ Huba und Ulrich „Uli“ Hagemann, für die Erweiterung unseres weitgehend auf Rastersondenmikroskopie beschränkten Horizontes.

Stephan Kähle und Manuel Ligges für den Blick von Außen und die stete Erinnerung: Es hätte auch alles schlimmer sein können!

Außerdem allen KommilitonInnen aus der Zeit des Studiums in Essen, vor allem Andrea Lambert und Manfred Matena.

Nicht zuletzt sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung durch den Sonderforschungsbereich 616 gedankt.

Jede Menge Unterstützung gab es auch außerhalb der universitären Welt. Hier möchte ich vor allem meiner Freundin Kerstin Wittmann für die jahrelange liebevolle Unterstützung danken. Danke für das Ertragen mancher Launen, diverser Dienstreisen und unregelmäßiger Arbeitszeiten. ❤

Danken möchte ich auch meiner Familie für den Rückhalt, den ihr mir immer geboten habt: Meinen Eltern Ulrike und Herbert Fendrich sowie meinen Geschwistern Karolin „Fenni“ Fendrich und Dominik „Oes“ Fendrich. Ihr rockt!

Außerdem gilt mein Dank allen meinen Freunden und Verwandten.

Veröffentlichungen

Artikel

Bereits erschienen:

1. Tobias Kunstmann, Andreas Schlarb, **Markus Fendrich**, Thorsten Wagner, Rolf Möller und Regina Hoffmann: *Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001)*. In: Phys. Rev. B **71**, S. 121403(R) (2005)
2. **Markus Fendrich**, Thorsten Wagner, Maïke Stöhr und Rolf Möller: *Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: Experiments and molecular mechanics calculations*. In: Phys. Rev. B **73**, S. 115433 (2006)
3. Tobias Kunstmann, Andreas Schlarb, **Markus Fendrich**, Dominik Paulkowski, Thorsten Wagner und Rolf Möller: *Combined normal and torsional mode in frequency-modulation atomic force microscopy for lateral dissipation measurement*. In: Appl. Phys. Lett. **88**, S. 153112 (2006)
4. **Markus Fendrich**, Dominik Paulkowski, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *Molecular resolution in dynamic force microscopy: topography and dissipation for weakly interacting systems*. In: Nanotechnology **18**, S. 084004 (2007)
5. **Markus Fendrich** und Tobias Kunstmann: *Organic molecular nanowires: N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001)*. In: Appl. Phys. Lett. **91**, S. 023101 (2007)
6. **Markus Fendrich** und Joachim Krug: *Ehrlich-Schwoebel effect for organic molecules: Direct calculation of the step-edge barrier using empirical potentials*. In: Phys. Rev. B **76**, S. 121302(R) (2007)

7. Tino Roll, Tobias Kunstmann, **Markus Fendrich**, Rolf Möller und Marika Schleberger: *Temperature dependence of the energy dissipation in Dynamic Force Microscopy*. In: Nanotechnology **19**, S. 045703 (2008)
8. **Markus Fendrich**, Christian Weiss, Manfred Lange, Tobias Kunstmann, Rolf Möller, Kai Ruschmeier, André Schirmeisen, Wojciech Kaminski und Rubén Pérez: *Imaging Beyond Topography. Damping in Dynamic Force Microscopy: The Role of Functionalized Groups*. In: G.I.T. Imaging & Microscopy, in press (2008)

In Vorbereitung:

1. **Markus Fendrich**, Manfred Lange, Christian Weiss, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on Alkali Halide surfaces*.
2. **Markus Fendrich**, Kai Ruschmeier, Christian Weiss, Wojciech Kaminski, Tobias Kunstmann, André Schirmeisen, Rubén Pérez und Rolf Möller: *Organic Molecules in Dynamic Force Microscopy: Energy dissipation by tip-induced switching of functional groups*.

Konferenzbeiträge

Vorträge

1. Tobias Kunstmann^{*1}, Regina Hoffmann, **Markus Fendrich** und Rolf Möller: *Molecular resolution in non-contact atomic force microscopy: Experiments and force field calculations*. DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2005)
2. Tobias Kunstmann, Andreas Schlarb, **Markus Fendrich***, Regina Hoffmann, Thorsten Wagner und Rolf Möller: *Molecular Resolution in NC-AFM: PTCDA on KBr(001)*. NCAFM, Bad Essen (2005)
3. Tobias Kunstmann, **Markus Fendrich**, Dominik Paulkowski und Rolf Möller*: *Molecular Resolution in NC-AFM: Topography vs. Dissipation*. ICNT, Basel (2006)

¹Die Asterisken markieren jeweils den präsentierenden Autor

4. **Markus Fendrich***, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *Energy Dissipation by organic molecular crystals and by functional groups of organic molecules*. Eingeladener Vortrag an der McGill University, Montreal (2007)
5. **Markus Fendrich***, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *The role of functionalized groups in the formation of sub molecular contrast in the damping signal of NC-AFM*. NCAFM, Antalya (2007)
6. **Markus Fendrich***, Christian Weiss, Manfred Lange, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *Organic Molecular Nanowires: N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001) and NaCl(001)*. DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2008)
7. **Markus Fendrich***, Christian Weiss, Manfred Lange, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *Organic Molecular Nanowires: N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001) and NaCl(001)*. ICNT, Keystone/Colorado (2008)

Poster

1. Tobias Kunstmann*, Andreas Schlarb, **Markus Fendrich**, Thorsten Wagner und Rolf Möller: *Material contrast in torsional NC-AFM: PTCD A on KBr(001)*. NCAFM, Bad Essen (2005)
2. **Markus Fendrich***, Tobias Kunstmann, Dominik Paulkowsk und Rolf Möller: *Molecular resolution in dissipation: PTCD A grown on KBr(001)*. NCAFM, Kobe (2006)
3. Tobias Kunstmann*, **Markus Fendrich**, Dominik Paulkowski, and Rolf Möller: *Force Spectroscopy on PTCD A grown on KBr(001)*. NCAFM, Kobe (2006)
4. **Markus Fendrich***, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *Characterization of organic thin films by non contact - AFM: PTCD A on KBr(001) and Ag(111)*. 383. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef (2007)
5. **Markus Fendrich**, Tobias Kunstmann* und Rolf Möller: *The role of functionalized groups in the formation of sub molecular contrast in the damping signal of NC-AFM*. ICNT, Stockholm (2007)
6. **Markus Fendrich***, Tobias Kunstmann und Rolf Möller: *Rotation of a methyl group as a channel for energy dissipation: Submolecular contrast in Dimethyl-PTCDI damping signal*. NCAFM, Antalya (2007)

7. **Markus Fendrich** und Tobias Kunstmann*: *The Growth of Organic Molecular Nanowires: DiMe-PTCDI on KBr(001)*. NCAFM, Antalya (2007)
8. **Markus Fendrich***, Kai Ruschmeier, Christian Weiss, Manfred Lange, Tobias Kunstmann, André Schirmeisen, Rolf Möller: *Dynamic Force Microscopy: Fundamental mechanism of energy dissipation for organic molecules*. DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2008)

Lebenslauf

Markus Fendrich

geboren am 27. Oktober 1980 in Duisburg

Chronologie

seit Juli 2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen
Juni 2005	Diplom Physik, Note sehr gut
Oktober 2000 – Juni 2005	Studium der Physik an der Universität-GH Essen
September 1999 – Juni 2000	Zivildienst im Ev. Bethesda-Krankenhaus Essen
Juni 1999	Abitur, Notendurchschnitt 1,0
August 1990 – Juni 1999	Gymnasium Essen-Borbeck
August 1986 – Juni 1990	Altfriedschule Essen-Frintrop

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung durch Herrn Prof. Dr. Rolf Möller am Institut für Experimentelle Physik der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Duisburg, 14. März 2008

Markus Fendrich